

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201333

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

---

(51)Int.Cl. C08L 53/02  
C08F297/04  
C08K 3/00  
C08L 23/00

---

(21)Application number : 2001-308863

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 04.10.2001

(72)Inventor : KUBO NOBUAKI  
KUSANOSE YASUHIRO  
TAKAYAMA SHIGEKI  
SHIRAKI TOSHINORI

---

(30)Priority

Priority number : 2000330357 Priority date : 30.10.2000 Priority country : JP

---

### (54) BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modified block copolymer composition having excellent mechanical strength, compression set, impact resistance and processability.

SOLUTION: This block copolymer composition is characterized in that at least one atomic group having at least one functional group selected from hydroxy group, epoxy group, amino group, silanol group and an alkoxy silane is bound to a polymer block A and/or a polymer block B in the block copolymer composition comprising (1) 100 pts. mass of a block copolymer or its hydrogenated substance composed of at least the one polymer block A consisting essentially of a vinyl aromatic hydrocarbon and at least the one polymer block B consisting essentially of a conjugated diene and having 5–95 wt.% vinyl aromatic hydrocarbon content and (2) 0.5–50 pts. mass of a silica inorganic filler or/and a metal oxide.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

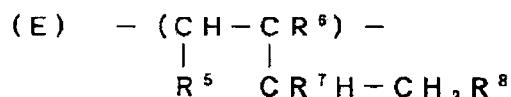
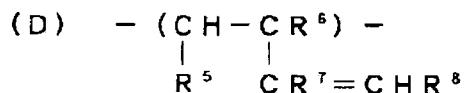
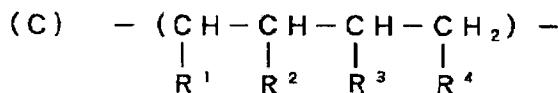
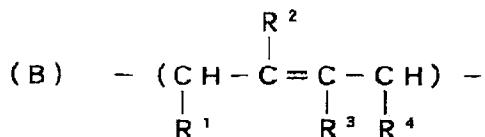
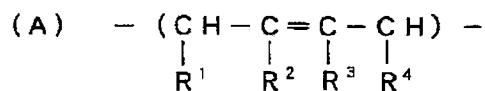
**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1](1) At least one polymeric block A which makes vinyl aromatic hydrocarbons a subject. A block copolymer whose vinyl-aromatic-hydrocarbons content it consists of at least one polymeric block B which makes conjugated diene a subject, and is 5 – 95wt%, or its hydrogenation thing 100 mass part.  
(2) A silica system inorganic bulking agent or/and 0.5 to metallic-oxide 50 mass part. An atom group who has at least one functional group which is the block copolymer composition thing provided with the above, and is chosen as above-mentioned polymeric block A and/or polymeric block B from a hydroxyl group, an epoxy group, an amino group, a silanol group, and alkoxy silane has joined together at least one piece.

[Claim 2]The block copolymer composition thing according to claim 1 characterized by containing (3) olefin-system polymer 10 – 500 mass parts to the above-mentioned (1) block copolymer or its hydrogenation thing 100 mass part.

[Claim 3]At least one polymeric block A which a hydrogenation thing of the above-mentioned (1) block copolymer makes vinyl aromatic hydrocarbons with a subject. Consist of at least one polymeric block B which makes conjugated diene a subject, and vinyl-aromatic-hydrocarbons content at 5 – 95wt%. Not less than 70% of the total amount of vinyl aromatic hydrocarbons is a with a number average molecular weights of 20,000 or more vinyl-aromatic-hydrocarbons homopolymer block, To above-mentioned polymeric block A and/or polymeric block B, and a hydroxyl group, An atom group who has an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxy silane has joined together at least one piece, And the block copolymer composition thing according to claim 1 or 2 being a hydrogenation thing of a block copolymer with which the number ratio of constitutional units of structural unit (A) – (E) based on conjugated diene fills following formula (I) – (III).

[Formula 1]



(ここで  $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ水素、ハロゲン、炭素原子数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族炭化水素から選択される置換基を表し、互いに同一でも異なっていても良い。また (A) はシス構造を示し、(B) はトランス構造を示す。)

$$(I) 0.1 \leq ((D) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \\ \leq 0.85$$

$$(II) 0.1 \leq ((C) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \\ \leq 1$$

$$(III) 0 \leq (D) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.15$$

[Claim 4]The block copolymer composition thing according to any one of claims 1 to 3, wherein an atom group who has at least one functional group chosen as above-mentioned polymeric block A and/or polymeric block B from the following has joined together at least one piece.

[Formula 2]

- (1)  $-NR^9-R^{10}-OH$
- (2)  $-N[R^{10}-OH]_2$
- (3)  $-NR^9-R^{10}-Si(OR^{11})_3$
- (4)  $-N[R^{10}-Si(OR^{11})_3]_2$
- (5)  $-NR^9-R^{10}-\begin{array}{c} CH-CHR^{11} \\ \backslash \quad / \\ O \end{array}$
- (6)  $-N[R^{10}-\begin{array}{c} CH-CHR^{11} \\ \backslash \quad / \\ O \end{array}]_2$
- (7)  $-CR^9-R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
|  
OH
- (8)  $-CR^9-R^{10}-OR^{11}$   
|  
OH
- (9)  $-CR^9-R^{10}-Si(OR^{11})_3$   
|  
OH
- (10)  $-O-R^{10}-Si(OR^{11})_3$
- (11)  $-C-NR^9-R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
||  
O
- (12)  $-C-R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
||  
O
- (13)  $-CR^9-NR^{11}-R^{10}-NR^{13}R^{14}$   
|  
OH
- (14)  $-CR^9-R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
|  
OH

(The hydrocarbon group of the carbon numbers 1-24 in which R<sup>9</sup> and R<sup>12</sup> - R<sup>14</sup> have a functional group as which it is chosen out of hydrogen, the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-24 or a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and alkoxy silane by an upper formula.) The hydrocarbon chain of the carbon numbers 1-30 with which R<sup>10</sup> has the hydrocarbon chain of the carbon numbers 1-30 or a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and a functional group chosen from alkoxy silane. In the hydrocarbon group of R<sup>9</sup> and R<sup>12</sup> - R<sup>14</sup>, and the hydrocarbon chain of R<sup>10</sup>, elements, such as oxygen, nitrogen, and silicon, may join together by bond forms other than a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and alkoxy silane. R<sup>11</sup> is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-8.

[Claim 5] The above-mentioned (2) silica-system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide Silica, wollastonite, Montmorillonite, zeolite, alumina, titanium oxide, magnesium oxide, The block copolymer composition thing according to any one of claims 1 to 4 being at least one sort of silica system inorganic bulking agents or/and a metallic oxide which are chosen from inorganic fiber-like substances, such as a zinc oxide, scoria wool yarn, and glass fiber.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention]This invention about the thermoplastic polymer composition excellent in heat resistance, transparency, abrasion resistance, and processability in more detail, It is related with the thermoplastic block copolymer composition thing which consists of the functional group content block copolymer which consists of vinyl aromatic hydrocarbons and conjugated diene or its hydrogenation thing and silica system inorganic bulking agent, or/and a metallic oxide. This invention about the thermoplastic polymer composition excellent in a mechanical strength, a compression set, shock resistance, and processability in more detail, It is related with the functional group content block copolymer which consists of vinyl aromatic hydrocarbons and conjugated diene or its hydrogenation thing, a silica system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide, and the thermoplastic block copolymer composition thing that consists of an olefin system polymer.

**[0002]**

[Description of the Prior Art]Conventionally, in order to obtain high performance and a highly efficient nature polymer material, the research which obtains the constituent which was excellent in character by the polymer alloy which combines the organic high polymer of a different kind is made. The thermoplastic elastomer composition which is rubber the charge of a soft material, and does not need a vulcanization step, and the thermoplastic resin composition excellent in molding workability and recycling efficiency are used in various fields, such as autoparts, household appliance parts, a wire covering, a medical part, footwear, and general merchandise. As thermoplastic elastomer and thermoplastics, polymer of various systems, such as a polyolefin system, a polyurethane system, a polyester system, and a polystyrene system, is developed and marketed now. Also in it, a styrene butadiene block copolymer, vinyl-aromatic-hydrocarbons-conjugated diene block copolymers, such as a styrene isoprene block copolymer, and the hydrogenation thing (henceforth, hydrogenation block copolymer) of those, When there is little styrene content, the constituent which is rich in pliability, and shows good rubber elasticity at ordinary temperature, and is obtained from these is excellent in molding workability. When there is comparatively much styrene content, it is transparent, and since thermoplastics excellent in shock resistance is obtained, it is used for a food packaging container, household appliance parts, an industrial component, household articles, a toy, etc. However, a limit is among the functions which can be exhibited only at the charge of an organic high polymer material depending on a use, and to combine the charge of an organic high polymer material and an inorganic material is tried.

[0003]For example, in JP,59-131613,A. Partial bridge construction of the elastomer-like constituent which blended the hydrocarbon oil and the olefin system polymer, and the inorganic bulking agent with the hydrogenation block copolymer is carried out using organic peroxide and a bridge construction auxiliary agent, The improved elastomer-like constituent a compression set to JP,10-58098,A. The resin composition which was excellent in conductivity by blending polyphenylene ether resin, and a hydrogenation block copolymer and a conductive inorganic bulking agent to JP,2001-72853,A. The thermoplastic resin composition excellent in moisture absorption resistance and damping nature which blended polycarbonate resin, the styrene butadiene block copolymer, and the ceramic hollow body is indicated. However, since another side is an inorganic substance of hydrophilic nature to the constituent with an inorganic filler being an organic matter of hydrophobicity [ one side ] also in this thermoplastic block copolymer, compatibility is low to mutual and the improvement effect of the performance been [ performance / it ] inferior and expected from kneading nature is insufficient.

[0004]Giving a functional group to a thermoplastic block copolymer is known as a method of improving the mutual compatibility of a thermoplastic block copolymer and a dissimilar material. For example, the constituent which added the maleic anhydride to the block copolymer of vinyl aromatic hydrocarbons and a conjugated diene compound, and has improved compatibility with an inorganic filler is indicated by JP,62-54138,B and JP,62-54140,B. To JP,4-39495,B, JP,4-28034,B, and JP,4-38777,B. A functional group is given to the end of the block copolymer of vinyl aromatic hydrocarbons and a conjugated diene compound, and thermoplastics, the tackifier, and the constituent that has improved compatibility with asphalt are indicated.

**[0005]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Under this situation, in the constituent of a vinyl-aromatic-hydrocarbons-conjugated diene block copolymer, or its hydrogenation thing and inorganic bulking agent, the mutual function was demonstrated effectively and a method of providing a more highly efficient material was desired further.

**[0006]**

[Means for Solving the Problem]By considering it as a denaturation block copolymer of specific structure which

gave a specific functional group, and a constituent containing a silica system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide of a specific amount, as a result of repeating various researches, in order that this invention persons may solve an aforementioned problem, It finds out that a thermoplastic polymer composition excellent in mechanical strength, a compression set, shock resistance, and processability is obtained, and comes to complete this invention. That is, this invention is as follows.

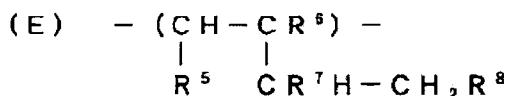
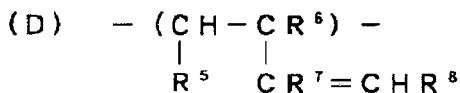
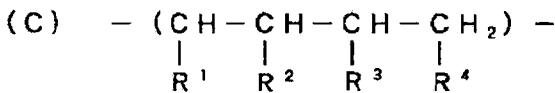
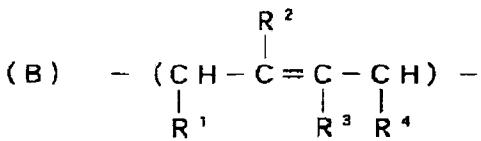
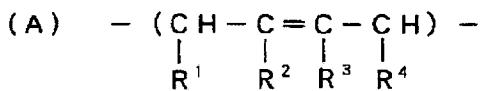
1.(1) At least one polymeric block A which makes vinyl aromatic hydrocarbons subject, A block copolymer whose vinyl-aromatic-hydrocarbons content it consists of at least one polymeric block B which makes conjugated diene a subject, and is 5 – 95wt%, or its hydrogenation thing 100 mass part, (2) In a block copolymer composition thing which consists of 0.5 to silica system inorganic bulking agent or/and metallic-oxide 50 mass part, A block copolymer composition thing, wherein an atom group who has a hydroxyl group, an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxysilane has combined with above-mentioned polymeric block A and/or polymeric block B at least one piece.

[0007]2. Block copolymer composition thing of one above-mentioned statement characterized by containing (3) olefin-system polymer 10 – 500 mass parts to above-mentioned (1) block copolymer or its hydrogenation thing 100 mass part.

3. At least one polymeric block A which hydrogenation thing of above-mentioned (1) block copolymer makes vinyl aromatic hydrocarbons with subject, It consists of at least one polymeric block B which makes conjugated diene a subject, Vinyl-aromatic-hydrocarbons content is [ the 5 – 95wt% and all not less than 70% of amount of vinyl aromatic hydrocarbons ] a with a number average molecular weights of 20,000 or more vinyl-aromatic-hydrocarbons homopolymer block, To above-mentioned polymeric block A and/or polymeric block B, and a hydroxyl group, An atom group who has an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxysilane has joined together at least one piece, And the above 1 being a hydrogenation thing of a block copolymer with which the number ratio of constitutional units of structural unit (A) – (E) based on conjugated diene fills following formula (I) – (III) or a block copolymer composition thing given in 2.

[0008]

[Formula 3]



(ここで  $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ水素、ハロゲン、炭素原子数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族炭化水素から選択される置換基を表し、互いに同一でも異なっていても良い。また (A) はシス構造を示し、(B) はトランス構造を示す。)

(I)  $0.1 \leq ((D) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.85$

(II)  $0.1 \leq ((C) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 1$

(III)  $0 \leq (D) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.15$

[0009]4. Block copolymer composition thing given in either of the above 1~3, wherein atom group who has at least one functional group chosen as above-mentioned polymeric block A and/or polymeric block B from the following has joined together at least one piece.

[0010]

[Formula 4]

- (1)  $-NR^9-R^{10}-OH$
- (2)  $-N[R^{10}-OH]_2$
- (3)  $-NR^9-R^{10}-Si(OR^{11})_3$
- (4)  $-N[R^{10}-Si(OR^{11})_3]_2$
- (5)  $-NR^9-R^{10}-CH-\overset{\backslash}{\underset{/}{C}}{H}R^{11}$   

- (6)  $-N[R^{10}-CH-\overset{\backslash}{\underset{/}{C}}{H}R^{11}]_2$   

- (7)  $-CR^9-R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
 $|$   
 $OH$
- (8)  $-CR^9-R^{10}-OR^{11}$   
 $|$   
 $OH$
- (9)  $-CR^9-R^{10}-Si(OR^{11})_3$   
 $|$   
 $OH$
- (10)  $-O-R^{10}-Si(OR^{11})_3$
- (11)  $-C=NR^9-R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
 $\parallel$   
 $O$
- (12)  $-C=R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
 $\parallel$   
 $O$
- (13)  $-CR^9-NR^{11}-R^{10}-NR^{13}R^{14}$   
 $|$   
 $OH$
- (14)  $-CR^9-R^{10}-NR^{11}R^{12}$   
 $|$   
 $OH$

(The hydrocarbon group of the carbon numbers 1-24 in which R<sup>9</sup> and R<sup>12</sup> - R<sup>14</sup> have a functional group as which it is chosen out of hydrogen, the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-24 or a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and alkoxy silane by an upper formula.) The hydrocarbon chain of the carbon numbers 1-30 with which R<sup>10</sup> has the hydrocarbon chain of the carbon numbers 1-30 or a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and a functional group chosen from alkoxy silane. In the hydrocarbon group of R<sup>9</sup> and R<sup>12</sup> - R<sup>14</sup>, and the hydrocarbon chain of R<sup>10</sup>, elements, such as oxygen, nitrogen, and silicon, may join together by bond forms other than a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and alkoxy silane. R<sup>11</sup> is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-8.

[0011] The above-mentioned (2) silica-system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide 5. Silica, Wollastonite, montmorillonite, zeolite, alumina, titanium oxide, A block copolymer composition thing given in either of the above 1-4 being at least one sort of silica system inorganic bulking agents or/and metallic oxides which are chosen from

inorganic fiber-like substances, such as magnesium oxide, a zinc oxide, scoria wool yarn, and glass fiber.

[0012]

[Embodyment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The denaturation block copolymer used by this invention, For example, they are the block copolymer produced by carrying out the addition reaction of the denaturing agent mentioned later at the living end of the block copolymer which consists of at least one polymeric block A which makes vinyl aromatic hydrocarbons a subject, and at least one polymeric block B which makes conjugated diene a subject, or its hydrogenation thing. The block copolymer obtained by these methods has the structure which is expressed with a following general formula, for example.

[0013]  $(A-B)_n-X, n(B-A)-X, A-(B-A)_n-X, B-(A-B)_n-X, X-(A-B)_n-X, X-A-(B-A)_n-X, X-B-(A-B)_n-X, [(B-A)_n]_m-X, [(A-B)_n]_m-X, [(B-A)_n-B]_m-X, [(A-B)_n-A]_m-X$  (in an upper type, A is a polymeric block which makes vinyl aromatic hydrocarbons a subject, and B is a polymeric block which makes conjugated diene a subject.) n — one or more integers — generally it is an integer of 1-5 — m — two or more integers — generally it is an integer of 2-10. X is denaturing agent residue which the atom group who has the below-mentioned functional group has combined. when making it add at the meta-ration reaction which mentions X later, it has combined with the side chain (A blocks and/or B blocks).

[0014] In the above, polymeric block A which makes vinyl aromatic hydrocarbons a subject preferably vinyl aromatic hydrocarbons More than 50wt% more — desirable — more than 70wt% — the copolymer block of the vinyl aromatic hydrocarbons to contain and conjugated diene. Or/and, polymeric block B which shows a vinyl-aromatic-hydrocarbons homopolymer block and makes conjugated diene a subject is the quantity which exceeds 50wt% for conjugated diene preferably, more — desirable — more than 60wt% — the copolymer block of the conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbons to contain or/and a conjugated diene homopolymer block are shown. The vinyl aromatic hydrocarbons in a copolymer block may be distributed uniformly, or may be distributed over tapered shape. In this copolymer block, two or more portions distributed over the portion over which vinyl aromatic hydrocarbons are distributed uniformly, and/or tapered shape may live together, respectively. The arbitrary mixtures of the denaturation block copolymer expressed with the above-mentioned general formula may be sufficient as the denaturation block copolymer used by this invention.

[0015] As a manufacturing method of a block copolymer, for example JP,36-19286,B, JP,43-17979,B, JP,46-32415,B, JP,49-36957,B, The method indicated to JP,48-2423,B, JP,48-4106,B, JP,56-28925,B, JP,51-49567,B, JP,59-166518,A, JP,60-186577,A, etc. is mentioned. As vinyl aromatic hydrocarbons used by this invention, For example, one sort or two sorts or more can be used out of styrene, o-methylstyrene, p-methylstyrene, p-tert-butylstyrene, 1,3-dimethylstyrene, alpha-methylstyrene, vinylnaphthalene, vinylanthracene, etc., and, generally styrene is mentioned. As conjugated diene, for example 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene), One sort or two sorts or more can be used out of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-hexadiene, etc., and, generally 1,3-butadiene and isoprene are mentioned.

[0016] In this invention, as a solvent used for manufacture of a block copolymer, For example, butane, pentane, hexane, isopentane, heptane, octane, Aromatic hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as isoctane, cyclopentane, methylcyclopentane, cyclohexane, a methylcyclohexane, and ethylcyclohexane, or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene, etc. can be used. These may mix and use not only one sort but two sorts or more. The organolithium compound used for manufacture of a block copolymer as a polymerization initiator in this invention, Are the compound which combined one or more lithium atoms in the molecule, and For example, ethyllithium, n-propyllithium, isopropyllithium, n-butyl lithium, sec-butyl lithium, tert-butyl lithium, hexamethylene dilithium, butadienyl dilithium, isoprenyl dilithium, etc. can be used. These may mix and use not only one sort but two sorts or more. In manufacture of a block copolymer, dividing addition of the organolithium compound may be carried out once or more in the middle of a polymerization.

[0017] In this invention, a polar compound and a randomization agent can be used for the purpose, such as control of the rate of polymerization at the time of block copolymer manufacture, control of the microstructure of the conjugated diene part which polymerized, and control of the reactant ratio of vinyl aromatic hydrocarbons and conjugated diene. As a polar compound or a randomization agent, the alkoxide of ether, amines, thioether, phosphine, phosphor amide, potassium salt of alkylbenzene sulfonic acid or sodium salt, potassium, or sodium, etc. are mentioned. As a concrete example, wood ether, diethylether, diphenyl ether, a tetrahydrofuran, diethylene glycol dimethyl ether, and diethylene-glycol dibutyl ether are mentioned as ether. As amines, tertiary amine, trimethylamine, triethylamine, tetramethylethylenediamine, other annular tertiary amine, etc. are mentioned. Triphenyl phosphine, hexamethylphosphoramide, etc. are mentioned as phosphine and phosphor amide.

[0018] In this invention, -10-150 \*\* of polymerization temperature at the time of manufacturing a block copolymer is 30-120 \*\* more preferably. Although polymerization time changes with conditions, it is less than 48 hours preferably, and 0.5 to 10 hours is especially preferred. As for the atmosphere of a polymerization system, it is preferred to use inert gas atmospheres, such as nitrogen gas. The polymerization pressure should just be a pressure of range sufficient by above-mentioned polymerization temperature within the limits to maintain a monomer and a solvent to the liquid phase, and is not limited in particular. As for the inside of a polymerization system, it is still more preferred to take care so that an impurity which makes a catalyst and a living polymer inactivate, for example, water, oxygen, carbon dioxide, etc. may not mix.

[0019] (1) block copolymer used by this invention, They are the block copolymer which the atom group who has a hydroxyl group, an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxy silane has combined with polymeric block A and/or polymeric block B at least one piece, or its hydrogenation

thing. The way the method of obtaining the block copolymer which the atom group who has this functional group has combined makes the denaturing agent which the atom group who has a functional group has combined, or the denaturing agent which the atom group who protected the functional group by the publicly known method has combined react to the living end of a block copolymer is mentioned. The method of making organic alkali metal react to a block copolymer (meta-ratation reaction), and making the above-mentioned denaturing agent react to the polymer which organic alkali metal added to the block copolymer as other methods is mentioned. After carrying out hydrogenation of the block copolymer, a meta-ratation reaction can be carried out, and the above-mentioned atom group can also be made to react in the case of the latter. Although the hydroxyl group and the amino group may be organic metal salt in the stage where the denaturing agent was made to react depending on the kind of denaturing agent, it is convertible for a hydroxyl group or an amino group by processing with the compound which has active hydrogen, such as water and alcohol, in that case. In this invention, after making a denaturing agent react to the living end of a block copolymer, some block copolymers which have not denaturalized may be intermingled. the rate of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in a denaturation block copolymer ] — desirable — less than 60wt% — it is less than 50wt% more preferably.

[0020]In this invention, it is considered as the atom group who has a hydroxyl group, an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxy silane, and the atom group chosen from a following general formula is mentioned.

[0021]

[Formula 5]

- (1)  $-NR^9-R^{10}-OH$
- (2)  $-N[R^{10}-OH]_2$
- (3)  $-NR^9-R^{10}-Si(OR^{11})_3$
- (4)  $-N[R^{10}-Si(OR^{11})_3]_2$
- (5)  $-NR^9-R^{10}-\begin{array}{c} CH \\ \backslash \\ O \\ / \\ CHR^{11} \end{array}$
- (6)  $-N[R^{10}-\begin{array}{c} CH \\ \backslash \\ O \\ / \\ CHR^{11} \end{array}]_2$
- (7)  $-CR^9-R^{10}-\begin{array}{c} NR^{11}R^{12} \\ | \\ OH \end{array}$
- (8)  $-CR^9-R^{10}-\begin{array}{c} OR^{11} \\ | \\ OH \end{array}$
- (9)  $-CR^9-R^{10}-\begin{array}{c} Si(OR^{11})_3 \\ | \\ OH \end{array}$
- (10)  $-O-R^{10}-Si(OR^{11})_3$
- (11)  $-C-\begin{array}{c} NR^9-R^{10}-NR^{11}R^{12} \\ || \\ O \end{array}$
- (12)  $-C-\begin{array}{c} R^{10}-NR^{11}R^{12} \\ || \\ O \end{array}$
- (13)  $-CR^9-\begin{array}{c} NR^{11}-R^{10}-NR^{13}R^{14} \\ | \\ OH \end{array}$
- (14)  $-CR^9-R^{10}-\begin{array}{c} NR^{11}R^{12} \\ | \\ OH \end{array}$

(The hydrocarbon group of the carbon numbers 1-24 in which  $R^9$  and  $R^{12}-R^{14}$  have a functional group as which it is chosen out of hydrogen, the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-24 or a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and alkoxy silane by an upper formula.) The hydrocarbon chain of the carbon numbers 1-30 with which  $R^{10}$  has the hydrocarbon chain of the carbon numbers 1-30 or a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and a functional group chosen from alkoxy silane. In the hydrocarbon group of  $R^9$  and  $R^{12}-R^{14}$ , and the hydrocarbon chain of  $R^{10}$ , elements, such as oxygen, nitrogen, and silicon, may join together by bond forms other than a hydroxyl group, an epoxy group, a silanol group, and alkoxy silane.  $R^{11}$  is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-8.

[0022]As a denaturing agent used in order that an atom group who has a hydroxyl group, an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxy silane in this invention may get a block copolymer united at least one piece, For example, tetraglycidyl ether xylenediamine, tetraglycidyl ether 1,3-

screw aminomethyl cyclohexane, Tetraglycidyl ether p-phenylene diamine, tetraglycidyl ether diaminodiphenylmethane, Diglycidyl aniline, a diglycidyl orthotoluidine, gamma-glycidoxyl ethyl trimethoxy silane, Gamma-glycidoxylpropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxylbutyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxylpropyltriethoxysilane, gamma-glycidoxyl propyl tripropoxy silane, gamma-glycidoxyl pro PIRUTORI butoxysilane, gamma-glycidoxyl propyl triphenoxy silane, gamma-glycidoxyl propyl methyldimethoxysilane, gamma-glycidoxylpropyl ethyl dimethoxysilane, gamma-glycidoxyl propylethyl diethoxysilane, gamma-glycidoxylpropylmethylidietoxysilane, gamma-glycidoxyl propylmethyl dipropoxysilane, gamma-glycidoxyl propylmethyl dibutoxysilane, gamma-glycidoxyl propylmethyl diphenoxysilane, gamma-glycidoxyl propylmethyl methoxysilane, gamma-glycidoxyl propyl diethyl ETOKISHISHIRAN, gamma-glycidoxyl propyl dimethylethoxy silane, gamma-glycidoxyl propylmethyl methylphenoxy silane, gamma-glycidoxyl propyl diethyl methoxysilane, gamma-glycidoxyl propylmethyl diisopropene OKISHISHIRAN, Bis(gamma-glycidoxyl propyl)dimethoxysilane, bis(gamma-glycidoxyl propyl)diethoxysilane, A bis(gamma-glycidoxyl propyl)dipropoxysilane, bis(gamma-glycidoxyl propyl)dibutoxysilane, A bis(gamma-glycidoxyl propyl)diphenoxysilane, bis(gamma-glycidoxyl propyl)methyl methoxysilane, A bis(gamma-glycidoxyl propyl)methylethoxy silane, bis(gamma-glycidoxyl propyl)methyl propoxysilane, Bis(gamma-glycidoxyl propyl)methyl butoxysilane, a bis(gamma-glycidoxyl propyl)methylphenoxy silane, tris(gamma-glycidoxyl propyl)methoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-meta-KURIOKISHI methyl trimetoxysilane, gamma-methacryloxyethyl triethoxysilane, Bis(gamma-methacryloxypropyl)dimethoxysilane, tris(gamma-methacryloxypropyl)methoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-trimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-triethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-tripropoxy silane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-butoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-triphenoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)propyl-trimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-methyl dimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-ethyl dimethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-ethyldiethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-methyldiethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-methylpropoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-dimethylbutoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-methyldiphenoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-dimethyl methoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-diethylethoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-dimethylethoxy silane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-dimethyl propoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-dimethyl butoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-dimethylphenoxy silane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-diethyl methoxysilane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-methyldiisopropene OKISHISHIRAN, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, 1,3-diethyl-2-imidazolidinone, N,N'-dimethylpropylene urea, N-methyl pyrrolidone, etc. are mentioned.

[0023]By making the above-mentioned denaturing agent react, to polymeric block A and/or polymeric block B, a hydroxyl group, A block copolymer which at least one residue of a denaturing agent which an atom group who has an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxy silane has combined has combined, or its hydrogenation thing is obtained. Although a position in particular that residue of a denaturing agent has combined with a denaturation block copolymer is not restricted, it is preferred to have combined with obtaining a constituent excellent in physical properties at the time of an elevated temperature at polymeric block A.

[0024]In this invention, a hydrogenation thing of a block copolymer is obtained by carrying out hydrogenation of the block copolymer obtained above. Especially as a hydrogenation catalyst used when carrying out hydrogenation, it is not restricted but (1) nickel publicly known from the former, A supported type heterogeneous catalyst which made carbon, silica, alumina, diatomite, etc. support metal, such as Pt, Pd, and Ru, (2). Use transition metal salt, such as organic acid salt, such as nickel, Co, Fe, and Cr, or an acetylacetone salt, and reducing agents, such as organic aluminium. Homogeneous system hydrogenation catalysts, such as what is called organometallic complexes, such as organic metallic compounds, such as what is called a Ziegler type hydrogenation catalyst, (3) Ti, Ru, Rh, and Zr, are used. As a concrete hydrogenation catalyst, a hydrogenation catalyst indicated, for example to JP,42-8704,B, JP,43-6636,B, JP,63-4841,B, JP,1-37970,B, JP,1-53851,B, and JP,2-9041,B can be used. As a desirable hydrogenation catalyst, a mixture with a titanocene compound and/or a reducing organic metallic compound is mentioned.

[0025]Although a compound indicated to JP,8-109219,A can be used as a titanocene compound, As an example, cyclopentadienyl skeletons, such as bis(cyclopentadienyl) titanium dichloride and mono-pentamethylcyclopentadienyl titanium trichloride (substitution), A compound which has at least one or more ligands which have an indenyl skeleton or a fluorenyl skeleton is mentioned. As a reducing organic metallic compound, organoalkali metal compounds, such as organic lithium, an organic magnesium compound, an organoaluminium compound, an organic boron compound, or an organozinc compound is mentioned. 0-200 \*\* of hydrogenation reactions are generally carried out preferably in a 30-150 \*\* temperature requirement. A pressure of hydrogen used for a hydrogenation reaction is 0.3 - 5MPa more preferably 0.2 to 10 MPa 0.1 to 15 MPa. Hydrogenation reaction time is 10 minutes - 5 hours preferably for 3 minutes - 10 hours. Any of a batch process, continual processes, or those combination may be used for a hydrogenation reaction.

[0026]a vinyl-aromatic-hydrocarbons content of (1) block copolymer used by this invention, or its hydrogenation thing — 5 - 95wt% — desirable — 8 - 80wt% — it is 10 - 70wt% more preferably. Since shock resistance will fall if a compression set and tensile strength are inferior and 95wt% is exceeded, it is not desirable less than [ 5wt% ]. A block copolymer used by this invention or its hydrogenation thing, content of vinyl aromatic hydrocarbons — desirable — less than 60wt% — more preferably the characteristic as a thermoplastic elastic body in the case of not more than 55wt%, [ show and ] When content of vinyl aromatic hydrocarbons exceeds 60wt% preferably, in the

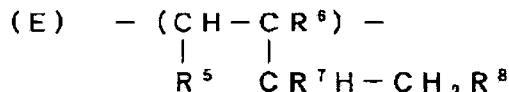
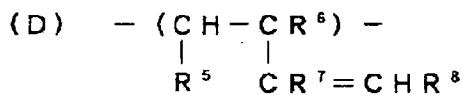
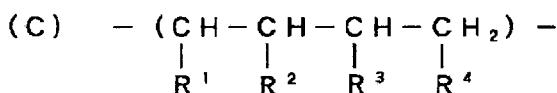
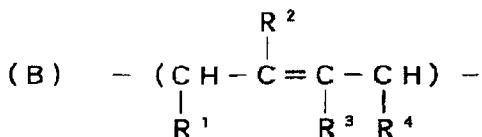
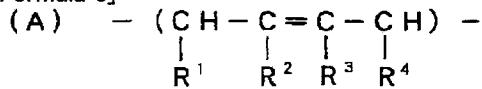
case of beyond 65wt%, the characteristic as thermoplastics is shown more preferably. as for weight average molecular weight of (1) block copolymer used by this invention, or its hydrogenation thing (it may be hereafter called an ingredient (1)), 1 million or less are preferred from a point of 30,000 or more and processability from a point of tensile strength of a constituent — more — desirable — 60,000~800,000 — it is 70,000~600,000 still more preferably.

[0027]The weight average molecular weight can perform measurement by gel par MYUESHON chromatography (GPC), and can ask for it using an analytical curve (it creates using a peak molecular weight of standard polystyrene) which calculated a molecular weight of a peak of chromatogram from measurement of commercial standard polystyrene. A molecular weight in case two or more peaks are in chromatogram says an average molecular weight calculated from a molecular weight of each peak, and composition ratio (it asks from surface ratio of each peak of chromatogram) of each peak. moreover — the inside of (1) block copolymer used for this invention, or its hydrogenation thing — all the vinyl-aromatic-hydrocarbons content in a block copolymer — it is a with a number average molecular weights of 20,000 or more vinyl-aromatic-hydrocarbons homopolymer block not less than 90% of more preferably not less than 80% preferably not less than 70%.

[0028]Since a compression set of a constituent obtained is inferior when less than 70% of all the vinyl-aromatic-hydrocarbons content in a block copolymer is with a number average molecular weights of 20,000 or more vinyl-aromatic-hydrocarbons homopolymer blocks, it is not desirable. In (1) block copolymer used for this invention, or its hydrogenation thing, a constitutional unit acquired by carrying out hydrogenation of a constitutional unit or it based on conjugated diene is expressed by following formula (A) ~ (E), and the number ratio of constitutional units of (A) ~ (E) is expressed with following formula (I) ~ (III).

[0029]

[Formula 6]



(ここで  $\text{R}^1$  ~  $\text{R}^8$  はそれぞれ水素、ハロゲン、炭素原子数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族炭化水素から選択される置換基を表し、互いに同一でも異なっていても良い。また (A) はシス構造を示し、(B) はトランス構造を示す。)

$$(I) 0.1 \leq ((D) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.85$$

$$(II) 0.1 \leq ((C) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 1$$

$$(III) 0 \leq (D) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.15$$

[0030]When \*\* of a central formula is less than 0.1, since pliability and shock resistance fall, it is not desirable at

the above-mentioned formula (I). On the other hand, when exceeding 0.85, since the productivity of a block copolymer falls, it is not desirable. When \*\* of a central formula is less than 0.1, since thermal stability falls, it is not desirable at the above-mentioned formula (II). Since thermal stability falls by the above-mentioned formula (III) when \*\* of a central formula exceeds 0.15, it is not desirable. the desirable range of \*\* of the formula of the center of the above-mentioned formula (I) — 0.3 to 0.75 — it being 0.35–0.7 more preferably and, the desirable range of \*\* of the formula of the center of the above-mentioned formula (II) — 0.3–1, and the range in which are 0.5–1 more preferably and \*\* of the formula of the center of the above-mentioned formula (III) is preferred — zero to 0.07 — it is 0–0.03 more preferably.

[0031]In this invention, the vinyl-aromatic-hydrocarbons content in a block copolymer can be calculated using an ultraviolet spectroscopy photometer etc. It can ask for the vinyl bond content based on a conjugated diene compound, and a hydrogenation rate by using a core porcelain resonance device (NMR). The molecular weight of a vinyl-aromatic-hydrocarbons homopolymer block, By the method (I. M.KOLTHOFF, et-al., J.Polym.Sci.1,429 (1946)) of carrying out oxidative degradation with ditertiary-butyl hydroperoxide by making an osmium tetroxide into a catalyst. It can ask by performing GPC measurement of the vinyl-aromatic-hydrocarbons homopolymer block component (however, a with a degree of polymerization of 30 or less ingredient is removed) which disassembled and obtained the denaturation block copolymer in front of hydrogenation. The content can be calculated using an ultraviolet spectroscopy photometer etc.

[0032]The solution of a block copolymer produced by performing it above or its hydrogenation thing can remove a catalyst residue if needed, and can separate a block copolymer or its hydrogenation thing from a solution. As a method of separating a solvent, a polar solvent used as a poor solvent to polymers, such as acetone or alcohol, is added, for example to a polymer solution, A method and a polymer solution which a polymer is settled and are collected are thrown in all over churning defervescence hot water, and a method of removing a solvent by steam stripping and collecting or a method of heating a direct polymerization object solution and distilling off a solvent is mentioned. In a block copolymer used by this invention, or its hydrogenation thing, stabilizer, such as various phenol system stabilizer, Lynn system stabilizer, sulfur system stabilizer, and amine system stabilizer, can be added.

[0033]In this invention, as a (2) silica-system inorganic bulking agent, A thing of a particle which uses chemical formula  $\text{SiO}_2$  or  $\text{Si}_3\text{Aluminum}$  as the main ingredients of a constitutional unit can be said, for example, inorganic fiber-like substances, such as silica, clay, talc, mica, wollastonite, montmorillonite, zeolite, and glass fiber, etc. can be used. A mixture of a silica system inorganic bulking agent which carried out hydrophobing of the surface, and a silica system inorganic bulking agent and inorganic bulking agents other than a silica system can also be used. As silica, what is called dry method white carbon, wet process white carbon, synthetic silicate system white carbon, and colloidal silica can be used. On the other hand, the metallic oxide can mean a particle which uses chemical formula  $\text{M}_x\text{O}_y$  (as for M, a metal atom, x, and y are the integers of 1–6 respectively) as the main ingredients of a constitutional unit, for example, alumina, titanium oxide, magnesium oxide, a zinc oxide, etc. can be used. A mixture of inorganic bulking agents other than a metallic oxide and a metallic oxide can also be used.

[0034]In this invention, silica and glass fiber are preferred, and especially silica is preferred. In a constituent of this invention, in order for silica to distribute in a constituent and to fully demonstrate the addition effect of silica, an average dispersed particle diameter of 0.05–1 micrometer is preferred, and is 0.05–0.5 micrometer more preferably. In this invention, loadings of (2) silica-system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide (it may be hereafter called an ingredient (2)) are 3 – 40 mass part more preferably 0.5 to 50 mass part to a block copolymer of an ingredient (1), or its hydrogenation thing 100 mass part. Since the dispersibility of an ingredient (2) is inferior and processability and mechanical strength are inferior when loadings of an ingredient (2) are less than 0.5 mass parts, the addition effect of a silica system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide is not revealed but 70 mass parts are exceeded on the other hand, it is not desirable.

[0035]By this invention, (3) olefin-system polymer (it may be hereafter called an ingredient (3)) is a polymer which made alpha olefins, such as ethylene and propylene, a subject, for example, polyethylene, polypropylene, ethylene propylene rubber, etc. are mentioned. That to which copolymerization of a small amount of vinyl system monomers was carried out in addition to olefins, such as ethylene and propylene, can also use this olefin system polymer. For example, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic acid copolymer, and an ethylene-(meta) acrylic acid derivative copolymer are mentioned. Furthermore, a hydrogenation thing of polymer of conjugated diene monomers, such as butadiene and isoprene, is also included. Two or more sorts can also use these resin, mixing. If the processability of a constituent obtained and mechanical properties are taken into consideration, a mixture of polypropylene or polypropylene, and ethylene propylene rubber is preferred.

[0036]Loadings of (3) olefin-system polymer in this invention are 20 – 300 mass part preferably ten to 500 mass part to a block copolymer or its hydrogenation thing (1) 100 mass part. In the case of less than ten mass parts, if it becomes a compression set of a constituent, and what has insufficient tensile strength and 150 mass parts are exceeded on the other hand, a constituent becomes what has scarce elasticity and is not preferred. In a block copolymer composition thing of this invention, (1) Since an atom group who has a hydroxyl group, an epoxy group, an amino group, a silanol group, and at least one functional group chosen from alkoxy silane has combined with a block copolymer or its hydrogenation thing, At the same time compatibility over a silica system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide is high and distributes more minutely a silica system inorganic bulking agent or/and a metallic oxide, An interaction is effectively revealed by chemical combination of a hydrogen bond between these, etc., and a denaturation block copolymer composition thing excellent in mechanical strength, a compression set, shock resistance, and processability which are the purposes of this invention can be obtained.

[0037]In this invention, in order to improve processability, a softener for rubbers can be blended. As a softener for rubbers, straight mineral oil, or liquefied or a synthetic softener of low molecular weight is suitable. A softener for straight-mineral-oil system rubbers especially called process oil or extender oil generally used for softening of rubber, bulking, and processability enhancement. It is an aromatic ring, a naphthene ring, and a mixture of a paraffin chain, and that in which a carbon number of a paraffin chain occupies not less than 50% among total carbon is called paraffin series, and that in which that whose naphthene ring carbon number is 30 to 45% exceeds a naphthene system, and the number of aromatic carbon exceeds 30% is called an aromatic system. A softener for rubbers used by this invention has a preferred thing of a naphthene system and/or paraffin series, and a thing of an aromatic system is not preferred dispersibility and in respect of solubility in a presentation with a hydrogenation block copolymer. As a synthetic softener, although it is usable in polybutene, low molecular weight polybutadiene, etc., a result with the above-mentioned better softener for straight-mineral-oil system rubbers is given.

[0038]As for loadings of a softener for rubbers in this invention, 300 or less mass parts are preferred to a point of bleed out control to block copolymer (1) 100 mass part. It may be used for a block copolymer composition thing of this invention as a constituent with a different block copolymer from a block copolymer used by this inventions, such as a native block copolymer, or its hydrogenation thing or its hydrogenation thing, thermoplastics, a rubber-like polymer, etc.

[0039]Block copolymerization resin of a different conjugated diene compound and a vinyl aromatic compound from a block copolymer specified by this invention as thermoplastics, Vinyl aromatic compound polymer resin, such as polystyrene, a vinyl aromatic compound, and other vinyl monomers, For example, ethylene, propylene, butylene, VCM/PVC, a vinylidene chloride, Acrylic ester, such as vinyl acetate, acrylic acid, and acrylic methyl, Methacrylic acid ester, such as methacrylic acid and methyl methacrylate, acrylonitrile, Copolymerization resin with a methacrylonitrile etc., rubber modified styrene resin (HIPS), Acrylonitrile butadiene styrene copolymerization resin (ABS), methacrylic acid ester butadiene styrene copolymerization resin (MBS), polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, VCM/PVC, and/or a vinylidene chloride — more than 50wt% — polyvinyl chloride system resin which is a copolymer of VCM/PVC and/or a vinylidene chloride to contain, this, and other copolymerizable monomers.

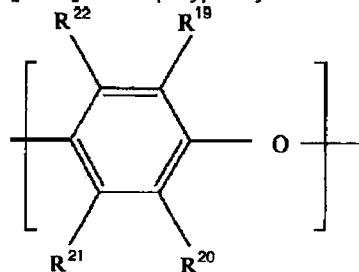
Polyvinyl acetate system resin which is a copolymer of vinyl acetate and this whose content of vinyl acetate is more than 50wt%, and other copolymerizable monomers and its hydrolyzate, acrylic acid, and a polymer of the ester and amide, methacrylic acid and polymers of the ester and amide, and these acrylic acid series monomers — more than 50wt% — polyacrylate system resin which is a copolymer with other copolymerizable monomers to contain. polymers of acrylonitrile and/or a methacrylonitrile, and these acrylonitrile series monomers — more than 50wt% — a nitrile resin which is a copolymer with other copolymerizable monomers to contain. Liner polymer combined by repetition of amide group combination of a constitutional unit of a polymer, For example, a ring-opening-polymerization object and copolymers, such as epsilon-aminocaprolactam and omega-amino RAURO lactam, Polycondensation polymer, hexamethylenediamine, and adipic acid of epsilon-aminoundecanoic acid, Polycondensation polymer, dibasic acid, such as sebacic acid, polyamide system resin which is specifically Nylon 46, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 11, Nylon 12, a nylon 6-Nylon 12 copolymer, etc., Dibasic acid or these derivatives, such as liner polymer with which constitutional unit of polymer is combined by repetition of ester bond, for example, adipic acid, sebacic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, P, and P'-dicarboxy diphenyl, and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid. Ethylene glycol, polo pyrene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexanediol, P-xylene glycol, Polycondensation polymer with glycols (or diol), such as bisphenol A, Polyester system resin, such as ring-opening-polymerization objects, such as PIBARO lactone, beta propiolactone, and epsilon-caprolactone, Poly (1,4-butylene horse mackerel peat), poly (1,6-hexane horse mackerel peat), Polyesterdiol, such as a polycaprolactone, a polyethylene glycol, A glycol component chosen from glycols, such as polyetherdiol, such as a polypropylene glycol and polyoxy tetramethylene glycol, ethylene glycol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol, Aromatic series, alicycle fellows, or aliphatic series system diisocyanate, for example, tolylene diisocyanate, Liner polymer combined by repetition of carbonic ester combination of a constitutional unit of a thermoplastic polyurethane system polymer and a polymer which are obtained by a polyaddition reaction with diisocyanate components, such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and hexamethylene di-isocyanate, For example, a polymer obtained by the reaction of dihydroxy compounds, such as a 4,4'-dihydroxydiphenyl alkane and a 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, and phosgene, Or a polymer obtained by an ester exchange reaction of said dihydroxy compound and diphenyl carbonate, Specifically Polycarbonate system polymers, such as Polly 4 and 4'-dioxydiphenyl-2,2'-propane carbonate, Thermoplastic polysulfones, such as polyether sulphone and a polyallylsulfone, Specifically Poly (ether sulfone), poly (4,4'-bisphenol ether sulfone), Polysulfone system resin, such as poly (thioether sulfone), formaldehyde, or a polymer of a trioxane, Formaldehyde or aldehyde of others [ trioxane ], cyclic ether, Polyoxyethylene system resin, such as a copolymer with epoxide, an isocyanate, a vinyl compound, etc., Polyphenylene sulfide system resin, such as polyphenylene ether system resin, such as poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether, a polyphenylene sulfide, and a poly 4,4'-diphenylenesulfide, Polyarylate system resin which is polycondensation system polymer which consists of bisphenol A and a phthalic acid ingredient, On a polyether ketone polymer or a copolymer, and a concrete target, poly ketone system resin, such as a polyether ether ketone, A polymer which has the structure which replaced a part or all of hydrogen of a chain hydrocarbon high molecular compound with fluoride, Specifically Polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, A tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer, polychlorotrifluoroethylene resin, A tetrafluoroethylene ethylenic copolymer, a chlorotrifluoroethylene ethylenic copolymer, Fluororesin, such as polyvinylidene fluoride and polyvinyl fluoride, Parahydroxybenzoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, 4, and 4'-

dihydroxydiphenyl or these derivatives are used, Polyoxybenzoyl system polymers, such as a polymer or a copolymer manufactured by solution polycondensation and melt polycondensation, and a polymer which has imide bonding in a main chain, for example, polyimide, polyamino bismaleimide (poly bismaleimide), bismaleimide triazine resin, polyamidoimide, It is polybutadiene system resin, such as polyimide system resin, such as polyether imide, 1,2-polybutadiene, and trans polybutadiene, etc. a number average molecular weight of these thermoplastics — desirable — 1000 or more — more — desirable — 5000—5 million — it is 10,000—1 million still more preferably. These thermoplastics may use two or more sorts together.

[0040]A different styrene butadiene rubber from butadiene rubber and its hydrogenation thing, and a block copolymer specified by this invention as a rubber-like polymer, and its hydrogenation thing, Polyisoprene rubber, an acrylonitrile butadiene rubber, and its hydrogenation thing, Chloroprene rubber, ethylene-propylene rubber, ethylene propylene diene rubber, Ethylene-butene-diene rubber, isobutylene isoprene rubber, ethylene-butene rubber, \*\*\*\*\* hexene rubber, ethylene octene rubber, acrylic rubber, Fluorocarbon rubber, silicone rubber, chlorinated polyethylene rubber, epichlorhydrin rubber, alpha, beta-unsaturated nitrile acrylic ester conjugated diene copolymerization rubber, urethane rubber, polysulfide rubber, a styrene butadiene block copolymer and its hydrogenation thing, a styrene isoprene block copolymer, crude rubber, etc. are mentioned. These rubber-like polymers may be the denaturation rubbers which gave a functional group.

[0041]In a constituent of this invention, following polystyrene resin and polyphenylene ether resin are mentioned to blending in the above-mentioned thermoplastics as desirable resin. What is obtained by radical polymerization method publicly known as polystyrene resin and the ionicity polymerizing method can use it conveniently. the number average molecular weight — desirable — 5000—500,000 — it is 10,000—300,000 more preferably and molecular weight distribution (ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight Mw and number average molecular weight Mn) of five or less thing is preferred. Although polystyrene resin is blended for the purpose of processability improvement of a constituent obtained, from a point of impact strength of a constituent, as for the loadings, 1000 or less mass parts are preferred to block copolymer (a)100 mass part, and its 900 or less mass parts are more preferred.

[0042]As for polyphenylene ether resin, a bonding unit of the chain is a following general formula. [Formula 7]



here — R<sup>19</sup> — R<sup>22</sup> — respectively — hydrogen and halogen. The substituent chosen from hydrocarbon is expressed, and it may be mutually the same or may differ. It is the becoming gay polymer and/or copolymer, The thing in the range of the reduced viscosity 0.05—0.70 measured at 30 \*\* in 0.5-g/dl chloroform fluid is preferred, and the thing of the range of 0.15—0.60 is recommended preferably [ it is more desirable and ] to 0.10 to 0.60, and a pan. When especially obtaining the good thing of mechanical strength, 0.30—0.60 are recommended. A publicly known thing can be used as this polyphenylene ether resin. As a concrete example, poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether), Poly (2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene ether), poly (the 2,6-diphenyl- 1, 4-phenylene ether), Poly (the 2-methyl-6-phenyl- 1, 4-phenylene ether), Poly (2,6-dichloro-1,4-phenylene ether) etc. are mentioned, and the copolymer of 2,6-dimethylphenol and other phenols (for example, 2,3,6-trimethyl phenol and 2-methyl-6-butylphenol) is also mentioned. The copolymer of poly (2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether), 2,6-dimethylphenol, and 2,3,6-trimethyl phenol is preferred, and poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) is especially more preferred.

[0043]When using poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether), the reduced viscosity has a preferred thing of a range indicated above. In this invention, polyphenylene ether resin is blended in order to improve \*\*\*\*\* of a constituent obtained, but. The loadings has [ within the limits of 90 / 10 — 10/90 ] a preferred weight ratio of a block copolymer of balance with hardness of a constituent, shock resistance, and a compression set to an ingredient (1), or its hydrogenation thing / polyphenylene ether resin.

[0044]According to the various purposes, arbitrary additive agents can be blended within limits which do not spoil an effect of this invention remarkably. If a kind of additive agent is generally used to combination of thermoplastics or a rubber-like polymer, there will be no restriction in particular. For example, calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium hydroxide, Calcium sulfate, barium sulfate, Lubricant, such as paints, such as an inorganic bulking agent of \*\*, carbon black, and iron oxide, stearic acid, behenic acid, zinc stearate, calcium stearate, magnesium stearate, and ethylene-bis-stearamide, a release agent, paraffin series process oil, naphthene system process oil, A softener and plasticizers, such as aromatic system process oil, paraffin, an organic polysiloxane, and a mineral oil, a hindered phenolic antioxidant, Reinforcing agents, such as antioxidants, such as a \*\*\*\* system thermostabilizer, a hindered amine light stabiliser, a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, fire retardant, a spray for preventing static electricity, organic textiles, glass fiber, carbon fiber, and a metal whisker, colorant, In addition, what was indicated into additive agents or these mixtures "rubber plastic combination drug article" (volume for rubber digest companies) is mentioned.

[0045]A manufacturing method in particular of a block copolymer composition thing of this invention is not restricted, and a publicly known method can be used for it. For example, it can manufacture using melt kneading machines, such as a single screw extruder, a twin screw extruder, a Banbury mixer, a heating roller, Brabender, and various kneaders. Under the present circumstances, there is no restriction in an addition order of each ingredient, for example, after kneading arbitrary ingredients even if it kneads all the ingredients collectively and, consecutive addition may be bundled up or carried out and the remaining ingredients may be kneaded. A method of making a solution after a polymerization of an ingredient (1), a solution after a hydrogenation reaction, or a solution made to dissolve an ingredient (1) in a solvent distribute an ingredient (2), and carrying out heating removal of the solvent after mixing, etc. are used. In this invention, although a melting mixed method by an extrusion machine is preferred from a point of productivity, in order to obtain a good constituent of especially dispersibility, a mixing method in inside of a solvent is recommended.

[0046]in a block copolymer composition thing of this invention, a compound state where it was alike by chemical combination of a hydrogen bond between a specific functional group, a silica system inorganic filler, or/and a metallic oxide which have been combined with a block copolymer as mentioned above, etc., and these were unified is revealed. That such a compound state is revealed, For example, when an ingredient (1) and an ingredient (2) are mixed in a solution, or when it added an ingredient (2) in a solution of an ingredient (1) and mixes in it, This mixed solution can be checked because there are [ which has few a certain rates which an ingredient (2) dissociates from a mixed solution and sediment even if it carries out fixed time settlement ] many rates which carry out micro-disperse and are floating. When mean particle diameter of an ingredient (2) is small under this situation (for example, thing whose secondary particle diameter is 1~50mmicro), existence of an ingredient (2) which sedimented at the pars basilaris ossis occipitalis of a container is hardly seen substantially. a case where it, on the other hand, does not have a functional group which an ingredient (1) specifies by this invention — a mixed solution with an ingredient (2) — being certain — if fixed time settlement is carried out, almost all ingredients (2) will sediment at the pars basilaris ossis occipitalis of a container substantially.

[0047]A block copolymer composition thing of this invention can be fabricated with a thermoplastics making machine generally used, and can be utilized as various mold goods, such as a sheet, a film, an injection-molded product of various shape, a blow molding article, a pressure-forming article, a vacuum forming article, and an extrusion-molding article. These mold goods can be used for raw materials, such as a food packaging material, medical instrument material, home electronics and its part, general merchandise, a toy, a raw material for footwear, etc. [ the Jidosha Buhin Kogyo article, a toy for days ]

[0048]

[Example]Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited at all by these examples. In the following examples, measurement of the characteristic of (1) block copolymer or its hydrogenation thing and the physical properties of a block copolymer composition thing was performed as follows.

1. It computed from the absorption intensity of 262 nm using the characteristic (1) styrene content ultraviolet-rays spectrophotometer (Hitachi UV200) of a block copolymer or its hydrogenation thing.

[0049](2) It measured using 1, two coupling amount, hydrogenation rate and 1, and 2-vinyl unit ullage core porcelain resonance device (DPX-400 by BRUCKER). 1 and 2 coupling amount is [specification. [Claim] Corresponding to value]x100 of the formula of the center of formula (I) in claim 3, a hydrogenation rate is [specification. [Claim] Corresponding to value]x100 of the formula of the center of formula (II) in claim 3, 1 and 2-vinyl unit ullage is [specification. [Claim] It corresponds to value]x100 of the formula of the center of formula (III) in claim 3.

[0050](3) Weight-average-molecular-weight GPC [device was measured by Shimadzu LC10, the column was measured by Shimadzu ShimpacGPC805+GPC804+GPC804+GPC803], and the measuring condition was performed to the solvent at the temperature of 35 \*\* using the tetrahydrofuran. Weight average molecular weight calculated the molecular weight of the peak of chromatogram using the analytical curve (it creates using the peak molecular weight of standard polystyrene) searched for from measurement of commercial standard polystyrene. A molecular weight in case two or more peaks are in chromatogram says the average molecular weight calculated from the molecular weight of each peak, and the composition ratio (it asks from the surface ratio of each peak of chromatogram) of each peak. All over Table 1 and Table 3, it is only written as a molecular weight.

[0051](4) Make the number average molecular weight osmium tetroxide of a styrene homopolymer block into a catalyst, and with ditertiary-butyl hydroperoxide. By the method (I. M.KOLTHOFF, et-al., J.Polym.Sci.1,429 (1946)) of carrying out oxidative degradation of the block copolymer. The styrene homopolymer block component was obtained from the block copolymer in front of hydrogenation (however, a with a degree of polymerization of 30 or less ingredient is removed), and it asked by GPC measurement of the ingredient.

(5) Content of a styrene homopolymer block (block rate)

Analysis by the ultraviolet-rays spectrophotometer of the styrene homopolymer block acquired by the above-mentioned oxidative degradation was conducted, and it computed using the following formula.

Block rate (%) =(weight [ of the styrene homopolymer block in a hydrogenation block copolymer ] %)/(total styrene weight [ in a hydrogenation block copolymer ] %) x100 [0052]2. Physical-properties measurement (1) transparency of block copolymer composition thing (Haze)

The 2-mm-thick compression-molding sheet was produced from the block copolymer composition thing, and it measured by making this into a specimen based on ASTM D1003.

(2) measuring the temperature change of the dynamic storage modulus (E') of a heat-resistant block copolymer composition thing on the conditions shown below using a DMA spectrometer (instrumental E. I. du Pont de Nemours,

983DMA by a lamento company) — a hot section — \*\*\*\* — temperature estimated heat resistance.

Specimen thickness: The weight change before and after wearing out heating-rate 2\*\*/2-mm, Sepang length:16mm, measurement temperature [ of 0 \*\* - 200 \*\* ], and min., and the test-frequency mode:resonant frequency (3) abrasion-resistance above-mentioned specimen 1000 times using a Gakushin-type wear test machine (AB-301 by a tester industrial company) was seen.

[0053](4) Melt kneading of the processability block copolymer composition thing was carried out at the temperature of 200 \*\* with the open roll of two axes, and processability was judged in the coiling-round situation to the roll.

O : coiling-round situation fitness to a roll.

\*\*: It becomes a sheet shaped although there is no coiling round on a roll.

x: It does not become a sheet shaped but kneading is substantially difficult.

(5) It measured based on JIS-A hardness JIS-K6301.

[0054](6) Compression set (%)

It measured by the method (70 \*\*x 22 hours) shown in JIS-K-6301.

(7) \*\*\*\* breaking strength (MPa)

It was based on JIS-K-6251. A speed of testing is 500 mm/min.

(8) Flexural strength (MPa)

It measured based on ASTM-D790.

(9) Izod impact strength (J/m) with a notch

It measured based on JIS-K-7110.

[0055]The hydrogenation catalyst used for the hydrogenation reaction was prepared by the following method.

1) 1 l. of cyclohexane dried and refined is taught to the reaction vessel which the hydrogenation catalyst I nitrogen purge carried out, Bis(eta<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)titanium dichloride 100 millimol was added, the n-hexane solution containing trimethylaluminum 200 millimol was added, fully agitating, and it was made to react for about three days at a room temperature.

2) 2 l. of cyclohexane dried and refined is taught to the reaction vessel which carried out the hydrogenation catalyst II nitrogen purge, After bis(eta<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)titanium di-(p-tolyl) 40 millimol and a molecular weight add 150 g of 1,2-polybutadiene (1, about 85% of two coupling amounts) of about 1000, Added the cyclohexane solution containing n-butyl lithium 60 millimol, it was made to react at a room temperature for 5 minutes, churning addition of the n-butanol 40 millimol was carried out promptly, and it saved at the room temperature.

[0056]The following was used for the following examples as each ingredient.

(1) The characteristic of the block copolymer was shown in block copolymer Table 1 and 3.

(2) Inorganic-bulking-agent silica A: Precipitated silica (Sipernat500LS by Degussa: secondary particle diameter of 3.5 micrometers)

Silica B: Dry type quantity dispersibility silica (HDK N20 by the Asahi Chemical Wacker silicon company)

Silica C: Wet process silica (Ultrasil VN3 by Degussa: secondary particle diameter of 16 micrometers)

[0057](3) Olefin system polymer polypropylene (product PMI made from Montel SDK 801A)

in addition, softener for ingredient rubbers: — Idemitsu Kosan Diana process oil PW-380 polystyrene-resin: — polystyrene 685 polyphenylene-ether-resin by Ey and em styrene company: — poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) (reduced viscosity 0.54)

[0058]

[Example 1] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 10 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine. After adding and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 80 beforehand refined mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 10 mass part further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, this mol reaction of the tetraglycidyl ether 1,3-screw aminomethyl cyclohexane (it is henceforth called the denaturing agent M1) was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization as a denaturing agent. The styrene content was [ 1 of a polybutadiene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 50% 20wt%.

[0059]100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst I to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 weight section as stabilizer. The characteristic of the obtained block copolymer (polymer 1) was shown in Table 1. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 1 ] was 20wt%.

[0060]Next, to the cyclohexane solution of the polymer 1 obtained above, 5 mass-part addition of the silica A (Sipernat500LS by Degussa) was carried out per 100 mass parts of the polymer 1, and it mixed. Although a part of this mixed solution was sampled and room temperature neglect was carried out one whole day and night, micro-disperse of the silica A is carried out uniformly, and the silica A which dissociates from a mixed solution and is sedimenting did not almost have it. Thus, it has checked that the polymer 1 and the silica A formed the compound state unified intimately. Next, heating removal of the cyclohexane was carried out from the above-mentioned polymer 1 and a mixed solution with the silica A, and the block copolymer system constituent was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 2.

[0061]

[Comparative example 1] Except not using a denaturing agent, the silica A was added like Example 1 in the solution of the block copolymer (polymer 2) obtained by the same method as Example 1, and it mixed in it. When a part of this solution was sampled and it was neglected one whole day and night, the silica A was sedimenting and a compound state like Example 1 was not revealed. Next, heating removal of the cyclohexane was carried out from the above-mentioned solution which mixed the polymer 2 and the silica A, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 2.

[Comparative examples 2 and 3] The block copolymer system constituent (comparative example 2) which blended the silica A of a quantity smaller than the range of the loadings specified by this invention, and the block copolymer system constituent (comparative example 3) which blended the silica A of more quantity than this range were produced like Example 1. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 2.

[0062]

[Example 2] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 10 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine. After adding and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 60 beforehand refined mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 10 weight section further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, after adding the cyclohexane solution which contains butadiene 20 mass part further and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, this mol reaction of the tetraglycidyl ether meta xylenediamine (it is henceforth called the denaturing agent M2) was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization as a denaturing agent. The styrene content was [ 1 of a polybutadiene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 50% 20wt%.

[0063] 100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst II to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. The characteristic of the obtained block copolymer (polymer 3) was shown in Table 1. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 3 ] was 20wt%.

[0064] Next, five mass parts of silica A were added to the polymer 3 of 100 mass parts to the cyclohexane solution of the polymer 3 obtained above, and it mixed to it. Although a part of this solution was sampled and room temperature neglect was carried out one whole day and night, micro-disperse of the silica A is carried out uniformly, and the silica A which dissociates from a solution and is sedimenting did not almost have it. Thus, it has checked that the polymer 3 and the silica A formed the compound state unified intimately. Next, heating removal of the cyclohexane was carried out from the above-mentioned polymer 3 and a mixed solution with the silica A, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 2. Abrasion loss was 14 mg when the abrasion resistance of this constituent was investigated.

[0065]

[Comparative example 4] Except not using a denaturing agent, the silica A was added like Example 2 in the solution of the block copolymer (polymer 4) obtained by the same method as Example 2, and it mixed in it. When a part of this solution was sampled and it was neglected one whole day and night, the silica A was sedimenting and a compound state like Example 2 was not revealed. Next, heating removal of the cyclohexane was carried out from the above-mentioned solution which mixed the polymer 4 and the silica A, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 2. Abrasion loss was 25 mg when the abrasion resistance of this constituent was investigated.

[0066]

[Example 3] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 20 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, after adding n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, The cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 60 beforehand refined mass part was added, the cyclohexane solution which contains styrene 20 mass part further at 70 \*\* for 1 hour was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, the mol reaction of the denaturing agent M1 was carried out 1/4 time to n-butyl lithium used for the polymerization. The styrene content was [ 1 of a polybutadiene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 17% 40wt%.

[0067] After adding and deactivating methanol in the block copolymer obtained above, 0.3 mass parts of 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl acrylate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. The characteristic of the block copolymer (polymer 5) produced from the cyclohexane solution of the block copolymer by a steam stripping method removing cyclohexane was shown in Table 1. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 5 ] was 30wt%. Next, the silica B (HDK N-20 by the Asahi Chemical Wacker silicon company) was mixed with 100 mass parts for the polymer 5 obtained above with 30 mass parts and the 30 mmphi said direction rotation biaxial extrusion machine of ratio-of-length-to-diameter 34, and the block copolymer composition thing was obtained. The extrusion temperature in the extrusion machine was 210 \*\*, and number of rotations was 200 rpm. Haze of the obtained constituent was 55%.

[0068]

[Comparative example 5] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 3 using the block copolymer (polymer 6) obtained by the same method as Example 3 except carrying out mol use 1/4

time to n-butyl lithium which uses tetrachlorosilane for a polymerization instead of the denaturing agent M1. Haze of the obtained constituent is 80% and is inferior to transparency from the constituent of Example 3.

[0069]

[Example 4] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 35 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine. After adding and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 20 beforehand refined mass part and styrene 10 mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 35 mass part further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, this mol reaction of the N-(1,3-dimethylbutylidene)-3-(trithoxy silyl)-1-propane amine (it is henceforth called the denaturing agent M3) was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization as a denaturing agent. The styrene content was [ 1 of a polybutadiene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 35% 80wt%.

[0070]100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst I to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. The characteristic of the obtained block copolymer (polymer 7) was shown in Table 1. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 7 ] was 40wt%. Next, to the cyclohexane solution of the polymer 7 obtained above, 5 mass-part addition of the silica B (HDK N20 by the Asahi Chemical Wacker silicon company) was carried out per 100 mass parts of the polymer 7, and it mixed. Although a part of this solution was sampled and room temperature neglect was carried out one whole day and night, micro-disperse of the silica B is carried out uniformly, and the silica B which dissociates from a solution and is sedimenting did not almost have it. Thus, it has checked that the polymer 7 and the silica B formed the compound state unified intimately.

[0071]

[Example 5] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 15 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, after adding n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, add the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 70 beforehand refined mass part, and it polymerizes at 70 \*\* for 1 hour. The cyclohexane solution which furthermore contains styrene 15 mass part was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, this mol reaction of the gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane (it is henceforth called the denaturing agent M4) was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization as a denaturing agent. The styrene content was [ 1 of a polybutadiene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 40% 30wt%.

[0072]100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst II to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. The characteristic of the block copolymer (polymer 8) produced from the cyclohexane solution of the block copolymer by a steam stripping method removing cyclohexane was shown in Table 1. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 8 ] was 25wt%. Next, to the cyclohexane solution of the polymer 8 obtained above, 10 mass-part addition of the silica C (UltrasilVN3 by Degussa) was carried out per 100 mass parts of the polymer 8, and it mixed. Although a part of this solution was sampled and room temperature neglect was carried out one whole day and night, micro-disperse of the silica C is carried out uniformly, and the silica C which dissociates from a solution and is sedimenting did not almost have it. Thus, it has checked that the polymer 8 and the silica C formed the compound state unified intimately.

[0073]

[Example 6] In Example 3, isoprene was used instead of butadiene, and, in the styrene content, the sum total of 1 of an isoprene part and 2 coupling amount and 3 and 4 coupling amount obtained 30wt% of the block copolymer (polymer 9) 15wt% by the same method as Example 3. Next, to the cyclohexane solution of the polymer 9 obtained above, 20 mass-part addition of the silica A (Sipernat500LS by Degussa) was carried out per 100 mass parts of the polymer 9, and it mixed. Although a part of this solution was sampled and room temperature neglect was carried out one whole day and night, micro-disperse of the silica A is carried out uniformly, and the silica A which dissociates from a solution and is sedimenting did not almost have it. Thus, it has checked that the polymer 9 and the silica A formed the compound state unified intimately.

[0074]

[Example 7] In Example 1, the block copolymer (polymer 10) was obtained like Example 1 except using 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (M5) as a denaturing agent. Next, to the cyclohexane solution of the polymer 10 obtained above, 5 mass-part addition of the silica A (Sipernat500LS by Degussa) was carried out per 100 mass parts of the polymer 10, and it mixed. Although a part of this solution was sampled and room temperature neglect was carried out one whole day and night, micro-disperse of the silica A is carried out uniformly, and the silica A which dissociates from a solution and is sedimenting did not almost have it. Thus, it has checked that the polymer 10 and the silica A formed the compound state unified intimately.

[0075]

[Table 1]

表1 ブロック共重合体の特性

サンプル番号	スチレン含量 (wt%)	1, 2結合量 (%)	分子量 (万)	変性剤 の種類	水素添加率 (%)
ポリマー-1	20	50	8	M1	98
ポリマー-2	20	50	8	無	98
ポリマー-3	20	50	8	M2	98
ポリマー-4	20	50	8	無	98
ポリマー-5	40	17	15	M1	0
ポリマー-6	40	17	15	SiCl <sub>4</sub>	0
ポリマー-7	80	35	20	M3	98
ポリマー-8	30	40	10	M4	98
ポリマー-9	15	30	18	M1	0
ポリマー-10	20	50	8	M5	98

&lt;1, 2結合量(%)&gt;

[明細書【特許請求範囲】請求項3の中の式(I)の中央の式の値] × 100 に該当する。

&lt;変性剤&gt;

M1: テトラグリシル-1, 3-ビスマニメチルシクロヘキサン

M2: テトラグリシルメタキシレンジアミン

M3: N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン

M4: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

M5: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

&lt;水素添加率(%)&gt;

[明細書【特許請求範囲】請求項3の中の式(II)の中央の式の値] × 100 に該当する。

[0076]

[Table 2]

表2 ブロック共重合体組成物の物性

	組成物の構成		組成物の物性					
	成分(1)	成分(2)	種類	配合量 (質量部)	配合量 (質量部)	透明性 Haze (%)	耐熱性 △変極温度 (°C)	加工性
実施例 1	ポリマー-1	100	シリカA	5	45	175	○	
比較例 1	ポリマー-2	100	シリカA	5	77	130	○	
比較例 2	ポリマー-1	100	シリカA	0.1	5	100	○	
比較例 3	ポリマー-1	100	シリカA	60	良好な成形片得られず		×	
実施例 2	ポリマー-3	100	シリカA	5	43	160	○	
比較例 4	ポリマー-4	100	シリカA	5	75	125	○	

<シリカA>  
沈降シリカ(Degussa社製SiPernat500LS)

[0077]

[Examples 8 and 9] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 14.7 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine. After adding and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 72 beforehand refined mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 13.3 mass part further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, this mol reaction of the denaturing agent M5 was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization. The styrene content was [ 1 of a polybutadiene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 38% 28wt%.

[0078] 100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst I to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. Then, heating removal of the cyclohexane was carried out from the obtained block copolymer cyclohexane solution, and the block copolymer (polymer 11) was obtained. The analysis result of the polymer 11 was shown in Table 3. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 11 ] was 20wt%.

[0079] After carrying out melt kneading of the polymer 11 for 100 mass parts and the softening oil for rubbers

(Idemitsu Kosan Diana process oil PW-380) at 230 \*\* with a 30 mmphi twin screw extruder beforehand at the presentation shown in Table 4, Polypropylene resin of the quantity which showed the silica A and C of the quantity shown in Table 4 as an ingredient (2) in Table 4 as an ingredient (3), Furthermore, 0.88 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added as stabilizer, melt kneading was carried out at 230 \*\* with the 25 mmphi twin screw extruder, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 4.

[0080]

[Comparative example 6] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Examples 8 and 9 except not blending silica. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 4.

[Comparative example 7] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Examples 8 and 9 except having blended 80 mass parts of silica B. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 4.

[Comparative example 8] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 8 using the block copolymer (polymer 12) obtained by the same method as Example 8 except not using a denaturing agent. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 4.

[Comparative example 9] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 8 using the block copolymer (polymer 13) obtained by the same method as Example 8 except having used tetrachlorosilane instead of the denaturing agent M5. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 4.

[0081]

[Example 10] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 20.5 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine. After adding and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 61 beforehand refined mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 18.5 mass part further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, this mol reaction of the denaturing agent M1 was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization. The styrene content was [ 1 of a polybutadiene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 37% 39wt%.

[0082]100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst II to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. Then, heating removal of the cyclohexane was carried out from the obtained block copolymer cyclohexane solution, and the block copolymer (polymer 14) was obtained. The analysis result of the polymer 14 was shown in Table 3. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 14 ] was 25wt%. After carrying out melt kneading of 100 mass parts and the softening oil for rubbers of 100 mass parts (Idemitsu Kosan Diana process oil PW-380) for the polymer 14 at 230 \*\* with a 30 mmphi twin screw extruder, Polypropylene resin as 15 mass parts and an ingredient (3) for the silica A as an ingredient (2) 34 mass parts, Furthermore, 0.88 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added as stabilizer, melt kneading was carried out at 230 \*\* with the 25 mmphi twin screw extruder, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 4.

[0083]

[Example 11] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 17.8 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine. After adding and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 66 beforehand refined mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 16.2 mass part further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, this mol reaction of the denaturing agent M4 was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization. The styrene content was [ 1 of a PORIPUTA diene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 42% 34wt%.

[0084]100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst II to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. Then, heating removal of the cyclohexane was carried out from the obtained block copolymer cyclohexane solution, and the block copolymer (polymer 15) was obtained. The analysis result of the polymer 15 was shown in Table 3. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 15 ] was 25wt%. After carrying out melt kneading of 100 mass parts and the softening oil for rubbers of 100 mass parts (Idemitsu Kosan Diana process oil PW-380) for the polymer 15 at 230 \*\* with a 30 mmphi twin screw extruder, Polypropylene resin as 15 mass parts and an ingredient (3) for the silica A as an ingredient (2) 34 mass parts, Furthermore, 0.88 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added as stabilizer, melt kneading was carried out at 230 \*\* with the 25 mmphi twin screw extruder, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 4.

[0085]

[Table 3]

	変性剤*1	水添触媒	スチレン含量 (wt%)	分子量 (万)	1, 2結合量*2 (%)	スチレン単独重合体ブロック 数平均分子量 (万)	ブロック率*3 (%)	水素添加率*4 (%)	1, 2-ビニル單 位残存量*5 (%)/ブロック
ポリマー11	M5	1	28	18	38	2.5	99	98	0
ポリマー12	なし	1	28	18	38	2.5	99	98	0
ポリマー13	四塩化ケイ素	1	28	38	38	3.7	99	98	0
ポリマー14	M1	11	39	40	37	2.8	93	98	0
ポリマー15	M4	11	34	25	42	2.6	91	98	0
ポリマー16	M5	11	67	8	18	2.2	91	98	0
ポリマー17	M5	11	67	8	18	2.2	91	60	0.5
ポリマー18	なし	—	70	11	11	3.6	90	0	12

\*1 変性剤 M1 : テトラグリジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

M4 : ジーグリジドキシブロピルトリメチジシラン

M5 : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

\*2 1, 2結合量は、[明細書[特許請求範囲]請求項3の中の式(I)の中央の式の値] × 100 に該当する。

\*3 ブロック率(%) = (水添ブロック共重合体中のスチレン単独重合体ブロックの重量%) / (水添ブロック共重合体中の全スチレン重量%) × 100

\*4 水素添加率は、[明細書[特許請求範囲]請求項3の中の式(II)の中央の式の値] × 100 に該当する。

\*5 1, 2-ビニル単位残存量は、[明細書[特許請求範囲]請求項3の中の式(III)の中央の式の値] × 100 に該当する。

表3

[0086]  
[Table 4]

表4

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
配 合	ポリマー11 (質量部)	100	100	—	—	100	100	—	—
	ポリマー12 (質量部)	—	—	—	—	—	—	100	—
	ポリマー13 (質量部)	—	—	—	—	—	—	—	100
	ポリマー14 (質量部)	—	—	100	—	—	—	—	—
	ポリマー15 (質量部)	—	—	—	100	—	—	—	—
	シリカA (質量部)	15	—	15	15	—	—	15	15
	シリカB (質量部)	—	—	—	—	—	80	—	—
	シリカC (質量部)	—	50	—	—	—	—	—	—
	ポリプロピレン (質量部)	34	30	34	34	34	26	34	34
	ゴム用軟化剤 (質量部)	100	136	100	100	88	165	100	100
硬度(JIS A)		62	59	63	63	63	59	62	63
圧縮永久歪(%)		29	26	28	29	37	27	35	35
引張破断強度(MPa)		13	8	14	14	13	6	15	15
加工性		○	○	○	○	○	×	○	×

## [0087]

[Examples 12 and 13] After carrying out melt kneading of the softening oil for rubbers of 100 mass parts of the polymer 11, and 100 mass parts or 136 mass parts (Idemitsu Kosan Diana process oil PW-380) at 230 \*\* with a 30 mmphi twin screw extruder, Polypropylene resin of the quantity shown in Table 5 as the silica B and the ingredient (3) of the quantity shown in Table 5 as an ingredient (2), Three mass parts and polyphenylene ether resin for polystyrene resin Seven mass parts, Furthermore, 0.88 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added as stabilizer, melt kneading was carried out at 270 \*\* with the 25 mmphi twin screw extruder, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 5.

[Comparative example 10] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 12 except having used the polymer 12. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 5.

## [0088]

[Comparative example 11] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 20 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, after adding n-butyl lithium and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 30 beforehand refined mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 50 mass part further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. The styrene content was [ 1 of a PORIPUTA diene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 11% 70wt%. Furthermore, 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. Then, heating removal of the cyclohexane was carried out from the obtained block copolymer cyclohexane solution, and the block copolymer (polymer 18) was obtained. The analysis result of the polymer 18 was shown in Table 3. The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 12 using the polymer 18. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 5.

## [0089]

[Table 5]

表5

		実施例12	実施例13	比較例10	比較例11
配 合	ポリマー11 (質量部)	100	100	—	—
	ポリマー12 (質量部)	—	—	100	—
	ポリマー18 (質量部)	—	—	—	100
	シリカB (質量部)	15	40	15	15
	ポリプロピレン (質量部)	34	30	34	34
	ゴム用軟化剤 (質量部)	100	136	100	100
	ポリスチレン (質量部)	3	3	3	3
	ポリフェニレンエーテル (質量部)	7	7	7	7
硬度(JIS-A)		62	60	62	ゲル化及び 分解
圧縮永久歪(%)		30	26	37	

## [0090]

[Example 14] The cyclohexane solution (concentration 20wt%) which contains washing, desiccation, and styrene 35.1 mass part that carried out the nitrogen purge and was refined beforehand for an autoclave with an agitator and a jacket was thrown in. Subsequently, n-butyl lithium and tetramethylethylenediamine. After adding and polymerizing at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution (concentration 20wt%) containing butadiene 33 beforehand refined mass part was added, it polymerized at 70 \*\* for 1 hour, the cyclohexane solution which contains styrene 31.9 mass part further was added, and it polymerized at 70 \*\* for 1 hour. Then, this mol reaction of the denaturing agent M5 was carried out to n-butyl lithium used for the polymerization. The styrene content was [ 1 of a PORIPUTA diene part and 2 coupling amount of the obtained block copolymer ] 18% 67wt%.

[0091] 100 ppm added to the block copolymer obtained above by having set the hydrogenation catalyst II to Ti per polymer, and the hydrogenation reaction was performed to it at hydrogen pressure 0.7MPa and the temperature of 65 \*\* for 1 hour. Methanol was added after that and then 0.3 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added to block copolymer 100 mass part as stabilizer. Then, heating removal of the cyclohexane was carried out from the obtained block copolymer cyclohexane solution, and the block copolymer (polymer 16) was obtained. The analysis result of the polymer 16 was shown in Table 3. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 16 ] was 30wt%. The silica A as an ingredient (2) with 100 mass parts for the polymer 16 15 mass parts, 271 mass parts and polystyrene resin for polypropylene resin as an ingredient (3) 834 mass parts, Furthermore, 0.88 mass parts of octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate was added as stabilizer, melt kneading was carried out at 230 \*\* with the 25 mmphi twin screw extruder, and the block copolymer composition thing was obtained. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 6.

## [0092]

[Example 15] Hydrogenation time was shortened and the block copolymer (polymer 17) was obtained by the same method as the polymer 16 except having made the hydrogenation rate into 60%. The analysis result of the polymer 17 was shown in Table 3. The percentage of the block copolymer which is not denaturalized [ which is intermingled in the polymer 17 ] was 30wt%. The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 14 using the polymer 17. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 6.

[Comparative example 12] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 15 except A Not using silica. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 6.

## [0093]

[Comparative example 13] The block copolymer composition thing was obtained by the same method as Example 15 except not having used the silica A, using the polymer 18. The physical properties of the obtained constituent were shown in Table 6.

[Table 6]

表6

		実施例14	実施例15	比較例12	比較例13
配 合	ポリマー16 (質量部)	100	—	—	—
	ポリマー17 (質量部)	—	100	100	—
	ポリマー18 (質量部)	—	—	—	100
	シリカA (質量部)	10	10	—	—
	ポリプロピレン (質量部)	271	271	271	271
	ポリスチレン (質量部)	834	834	834	834
曲げ強度(MPa)		82	82	73	71
Izod衝撃強度(J/m)		157	158	149	149

The result of Examples 1–15 and the comparative examples 1–13 shows that the block copolymer composition thing of this invention is excellent in mechanical strength, a compression set, shock resistance, and processability.

[0094]

[Effect of the Invention]The denaturation block copolymer composition thing of this invention is excellent in heat resistance, transparency, abrasion resistance, and processability. The hydrogenation block copolymer composition thing of this invention is excellent in mechanical strength, a compression set, shock resistance, and processability. Taking advantage of these features, by injection molding, extrusion molding, etc., it can be processed into the mold goods of various shape, and can use for autoparts, household appliance parts, a wire covering, a medical part, footwear, general merchandise, etc.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201333

(P2002-201333A)

(43)公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 L 53/02  
C 08 F 297/04  
C 08 K 3/00  
C 08 L 23/00

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 L 53/02  
C 08 F 297/04  
C 08 K 3/00  
C 08 L 23/00

4 J 0 0 2  
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2001-308863(P2001-308863)

(22)出願日 平成13年10月4日 (2001.10.4)

(31)優先権主張番号 特願2000-330357(P2000-330357)

(32)優先日 平成12年10月30日 (2000.10.30)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 久保 伸明

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72)発明者 草ノ瀬 康弘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(74)代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブロック共重合体組成物

(57)【要約】

【課題】 機械強度、圧縮永久歪、耐衝撃性、加工性に優れた変性ブロック共重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 (1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が5~95wt%であるブロック共重合体又はその水添物100質量部と、

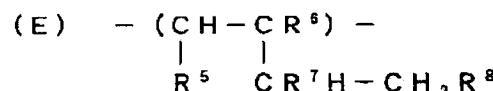
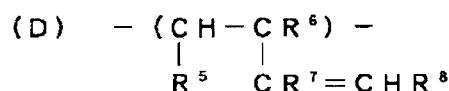
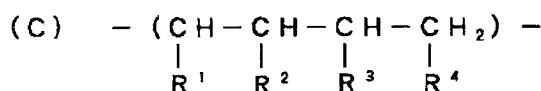
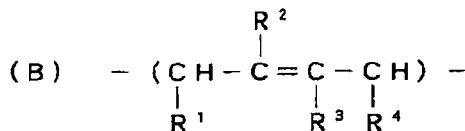
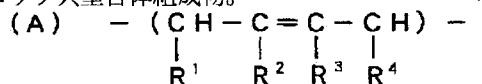
(2) シリカ系無機充填剤又は/及び金属酸化物0.5~50質量部からなるブロック共重合体組成物において、上記重合体ブロックA及び/又は重合体ブロックBに水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とするブロック共重合体組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が5～95wt%であるブロック共重合体又はその水添物100質量部と、

(2) シリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物0.5～50質量部からなるブロック共重合体組成物において、上記重合体ブロックA及び／又は重合体ブロックBに水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とするブロック共重合体組成物。

【請求項2】 上記(1)ブロック共重合体又はその水添物100質量部に対して、(3)オレフィン系重合体10～500質量部を含有することを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体組成物。



\* 【請求項3】 上記(1)ブロック共重合体の水添物が、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が5～95wt%で、全ビニル芳香族炭化水素量の70%以上が数平均分子量2万以上のビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックであり、かつ上記重合体ブロックA及び／又は重合体ブロックBに、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合しており、しかも共役ジエンに基づく構造単位(A)～(E)の構成単位数比が下記式

(I)～(III)を満たすブロック共重合体の水添物であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のブロック共重合体組成物。

## 【化1】

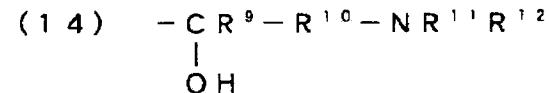
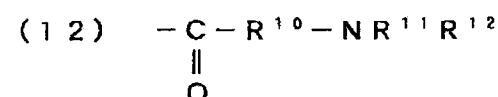
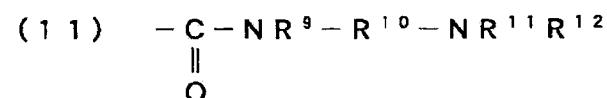
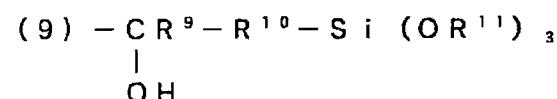
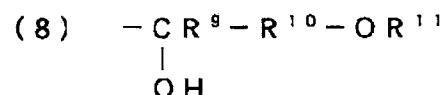
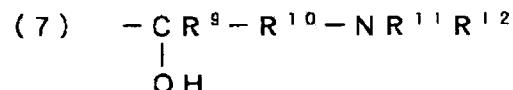
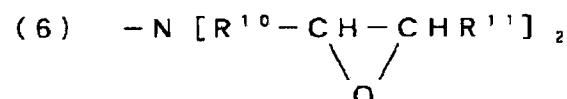
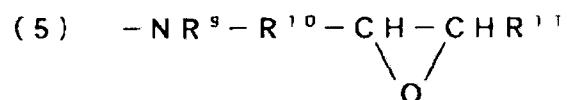
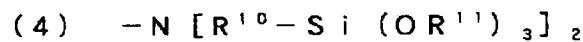
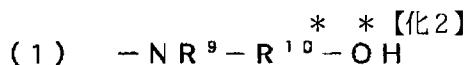
(ここでR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ水素、ハロゲン、炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素、炭素原子数1～20の芳香族炭化水素から選択される置換基を表し、互いに同一でも異なっていても良い。また(A)はシス構造を示し、(B)はトランス構造を示す。)

$$(I) 0.1 \leq ((D) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.85$$

$$(II) 0.1 \leq ((C) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 1$$

$$(III) 0 \leq (D) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.15$$

合体組成物。



(上式で、 $R^9$ 、及び $R^{12} \sim R^{14}$ は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 $R^{10}$ は炭素数1～30の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を有する炭素数1～30の炭化水素鎖。なお $R^9$ 、及び $R^{12} \sim R^{14}$ の炭化水素基、及び $R^{10}$ の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシラン以外

いてても良い。 $R^{11}$ は水素又は炭素数1～8のアルキル基。)

【請求項5】 上記(2)シリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物が、シリカ、ウォラストナイト、モンモリナイト、ゼオライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、スラッグウール、ガラス纖維等の無機纖維状物質から選ばれる少なくとも1種のシリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のブロック共重合体

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、透明性、耐摩耗性、加工性に優れた熱可塑性重合体組成物に関し、更に詳しくは、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンからなる官能基含有ブロック共重合体又はその水添物とシリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物からなる熱可塑性のブロック共重合体組成物に関するものである。また本発明は、機械的強度、圧縮永久歪み、耐衝撃性、及び加工性に優れた熱可塑性重合体組成物に関し、更に詳しくは、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンからなる官能基含有ブロック共重合体又はその水添物、シリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物、オレフィン系重合体からなる熱可塑性のブロック共重合体組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、高性能・高機能性高分子材料を得るために、異なる種類の有機高分子を組み合わせるポリマーアロイによって性質の優れた組成物を得る研究がなされてきており、ゴム的な軟質材料であって加硫工程を必要としない熱可塑性エラストマー組成物や、成形加工性、リサイクル性に優れた熱可塑性樹脂組成物が、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履き物、雑貨等、様々な分野で用いられている。熱可塑性エラストマー及び熱可塑性樹脂としては現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエスチル系、ポリスチレン系等の種々の系統のポリマーが開発、市販されている。その中でもスチレンーブタジエンブロック共重合体や、スチレンーイソブレンブロック共重合体等のビニル芳香族炭化水素ー共役ジエンブロック共重合体及びその水添物（以下水添ブロック共重合体）は、スチレン含有量が少ない場合は、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を示し、かつこれらより得られる組成物は成形加工性に優れている。また、比較的スチレン含有量が多い場合は、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器、家電部品、工業部品、家庭用品、玩具等に利用されている。しかしながら、用途によっては有機高分子材料のみで発揮できる機能には限界があり、有機高分子材料と無機材料を組み合わせることが試みられている。

【0003】例えば特開昭59-131613号公報には、水添ブロック共重合体に、炭化水素油およびオレフィン系重合体、無機充填剤を配合したエラストマー状組成物を有機パーオキサイドと架橋助剤を用いて部分架橋し、圧縮永久歪みを改良したエラストマー状組成物が、特開平10-58098号公報には、ポリフェニレンエーテル樹脂と、水添ブロック共重合体、及び導電性無機充填剤を配合することにより、導電性に優れた樹脂組成物が、特開2001-72853号公報には、ポリカーボ

トセラミック中空体を配合した、耐吸湿性、制振性に優れた熱可塑性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、かかる熱可塑性ブロック共重合体においても無機充填材との組成物は、一方が疎水性の有機物であるのに対して、他方は親水性の無機物であるため、相互に親和性が低く、混練性に劣り期待した性能の改善効果が不十分である。

【0004】また、熱可塑性ブロック共重合体と異種材料との相互の親和性を改善する方法として、熱可塑性ブロック共重合体に官能基を付与することが知られている。例えば、特公昭62-54138号公報及び特公昭62-54140号公報には、ビニル芳香族炭化水素と共にジエン化合物とのブロック共重合体に無水マレイン酸を付加して無機充填材との親和性を改善した組成物が開示されている。また、特公平4-39495号公報、特公平4-28034号公報、特公平4-38777号公報には、ビニル芳香族炭化水素と共にジエン化合物とのブロック共重合体の末端に官能基を付与して、熱可塑性樹脂や粘着付与樹脂、アスファルトとの親和性を改善した組成物が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況下で、ビニル芳香族炭化水素ー共役ジエンブロック共重合体又はその水添物と無機充填剤との組成物において、相互の機能を効果的に発揮させ、より高機能の材料を提供する方法がさらに望まれていた。

## 【0006】

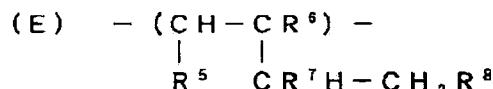
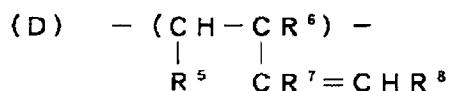
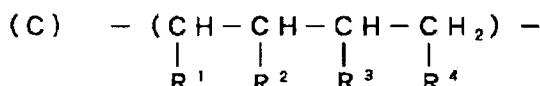
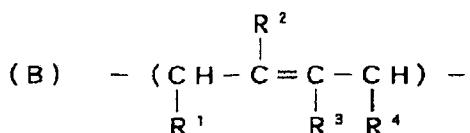
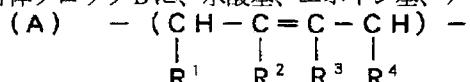
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために種々の研究を重ねた結果、特定の官能基を付与した特定構造の変性ブロック共重合体と、特定量のシリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物を含む組成物とすることにより、機械強度、圧縮永久歪、耐衝撃性、加工性に優れた熱可塑性重合体組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち本発明は下記の通りである。

1. (1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が5～95wt%であるブロック共重合体又はその水添物100質量部と、(2) シリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物0.5～50質量部からなるブロック共重合体組成物において、上記重合体ブロックA及び／又は重合体ブロックBに水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とするブロック共重合体組成物。

2. 上記(1)ブロック共重合体又はその水添物100質量部に対して、(3) オレフィン系重合

1記載のブロック共重合体組成物。

3. 上記(1)ブロック共重合体の水添物が、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が5～95wt%、全ビニル芳香族炭化水素量の70%以上が数平均分子量2万以上のビニル芳香族炭化水素單独重合体ブロックであり、かつ上記重合体ブロックA及び／又は重合体ブロックBに、水酸基、エポキシ基、ア\*



(ここでR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ水素、ハロゲン、炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素、炭素原子数1～20の芳香族炭化水素から選択される置換基を表し、互いに同一でも異なっていても良い。また(A)はシス構造を示し、(B)はトランス構造を示す。)

$$(I) 0.1 \leq ((D) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.85$$

$$(II) 0.1 \leq ((C) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 1$$

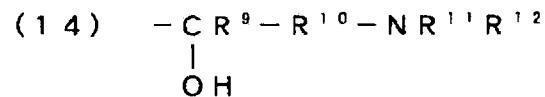
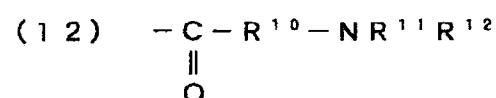
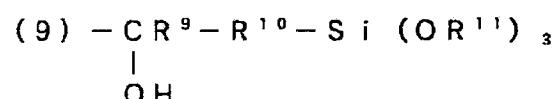
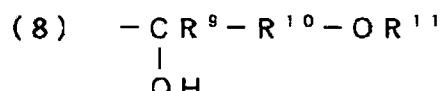
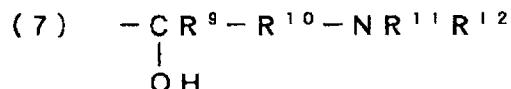
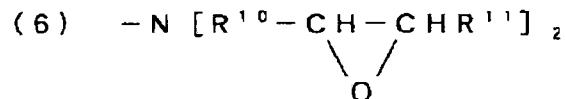
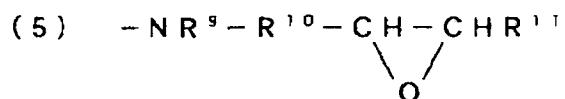
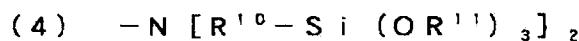
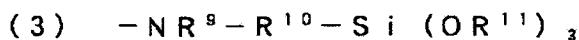
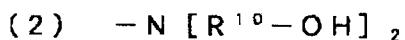
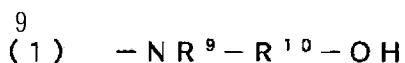
$$(III) 0 \leq (D) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.15$$

【0009】4. 上記重合体ブロックA及び／又は重合体ブロックBに、下記から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のブロック共重

合体組成物。

【0010】

【化4】



(上式で、 $\text{R}^9$ 、及び $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、水素又は炭素数1～40基。)

～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シリカノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～30の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シリカノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を有する炭素数1～30の炭化水素鎖。なお $\text{R}^9$ 、及び $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ の炭化水素基、及び $\text{R}^{10}$ の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シリカノール基、アルコキシラン以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合し

【0011】5. 上記(2)シリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物が、シリカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、スラッギングウール、ガラス纖維等の無機纖維状物質から選ばれる少なくとも1種のシリカ系無機充填剤又は／及び金属酸化物であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

【0012】

本発明で使用される変性ブロック共重合体は、例えばビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなるブロック共重合体のリビング末端に、後述する変性剤を付加反応して得られたブロック共重合体、又はその水添物である。これらの方法で得られるブロック共重合体は、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。

【0013】(A-B)<sub>n</sub>-X-(B-A)<sub>m</sub>-X-A-(B-A)<sub>n</sub>-X、B-(A-B)<sub>n</sub>-X-X-(A-B)<sub>n</sub>-X、X-A-(B-A)<sub>n</sub>-X-X-B-(A-B)<sub>n</sub>-X、[(B-A)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>-X、[(A-B)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>-X、[(B-A)<sub>n</sub>-B]<sub>m</sub>-X、[(A-B)<sub>n</sub>-A]<sub>m</sub>-X

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。またnは1以上の整数、一般には1~5の整数であり、mは2以上の整数、一般には2~10の整数である。Xは、後述の官能基を有する原子団が結合している変性剤残基である。Xを後述するメタレーション反応で付加させる場合は、Aブロック及び/又はBブロックの側鎖に結合している。)

【0014】なお、上記において、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックAとはビニル芳香族炭化水素を好ましくは50wt%以上、より好ましくは70wt%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体ブロック、又は/及びビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示し、共役ジエンを主体とする重合体ブロックBとは共役ジエンを好ましくは50wt%を超える量で、より好ましくは60wt%以上含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック、又は/及び共役ジエン単独重合体ブロックを示す。共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体ブロックには、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。本発明で使用する変性ブロック共重合体は、上記一般式で表される変性ブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

【0015】ブロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特公昭51-49567号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報等に記載された方法が挙げられる。本発明で用いるビニル芳香族炭化水素としては、例えばスチレン、o-

ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等の中から1種又は2種以上が使用でき、一般的にはスチレンが挙げられる。また共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の中から1種又は2種以上が使用でき、一般的には1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

【0016】本発明において、ブロック共重合体の製造に用いられる溶媒としては、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上を混合して使用してもよい。また本発明において、ブロック共重合体の製造に重合開始剤として用いられる有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上を混合して使用してもよい。また有機リチウム化合物は、ブロック共重合体の製造において重合途中で1回以上分割添加してもよい。

【0017】本発明において、ブロック共重合体製造時の重合速度の制御、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の制御、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンの反応性比の制御等の目的で、極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスフィン、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸のカリウム塩又はナトリウム塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。具体的な例としては、エーテル類としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルが挙げられる。アミン類としては第3級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、その他環状第3級アミン等が挙げられる。ホスフィン及びホスホルアミドとしては、トリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド等が挙げられる。

【0018】本発明において、ブロック共重合体を製造する際の重合温度は、好ましくは-10~150°C、よ

よって異なるが、好ましくは48時間以内であり、特に0.5～10時間が好ましい。また重合系の雰囲気は窒素ガス等の不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲内でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な範囲の圧力であればよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内は、触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないように留意することが好ましい。

【0019】本発明で使用する(1)ブロック共重合体は、重合体ブロックA及び/又は重合体ブロックBに、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合しているブロック共重合体又はその水添物である。かかる官能基を有する原子団が結合しているブロック共重合体を得る方法は、ブロック共重合体のリビング末端に、官能基を有する原子団が結合している変性剤、あるいは官能基を公知の方法で保護した原子団が結合している変性剤を反応させる方法が挙げられる。他の方法としては、ブロック共重合体に有機アルカリ金属を反応(メタレーション反応)させ、プロ

10

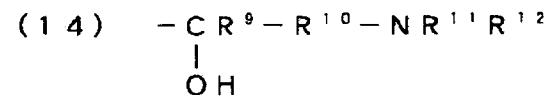
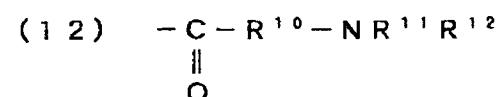
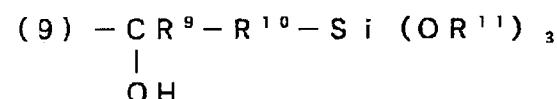
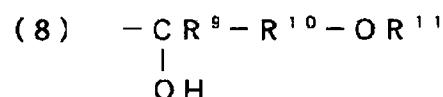
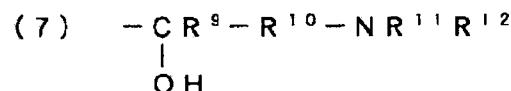
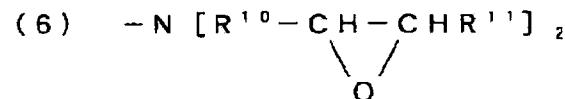
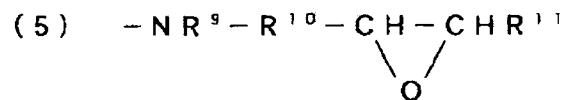
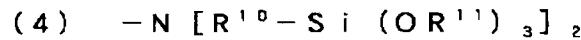
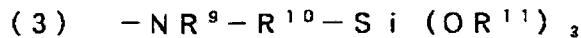
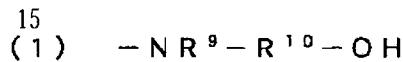
20

ック共重合体に有機アルカリ金属が付加した重合体に上記の変性剤を反応させる方法が挙げられる。後者の場合、ブロック共重合体を水添した後にメタレーション反応させ、上記の原子団を反応させることもできる。また変性剤の種類によっては、変性剤を反応させた段階で水酸基やアミノ基が有機金属塩になっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基に変換することができる。なお本発明においては、ブロック共重合体のリビング末端に変性剤を反応させた後、変性されていないブロック共重合体が一部混在してもよい。変性ブロック共重合体に混在する未変性のブロック共重合体の割合は、好ましくは60wt%以下、より好ましくは50wt%以下である。

【0020】本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団として、下記一般式から選ばれる原子団が挙げられる。

【0021】

【化5】



(上式で、 $\text{R}^9$ 、及び $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、水素又は炭素数1～40基。)

～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～30の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を有する炭素数1～30の炭化水素鎖。なお $\text{R}^9$ 、及び $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ の炭化水素基、及び $\text{R}^{10}$ の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシラン以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合し

【0022】本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合しているブロック共重合体を得るために使用する変性剤としては、例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイ

17

10

20

30

40

ル) エチルーメチルジプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジフェノキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルフェノキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジイソプロペンオキシシラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0023】上記の変性剤を反応させることにより、重合体ブロックA及び／又は重合体ブロックBに水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性剤の残基が少なくとも1個結合しているブロック共重合体又はその水添物が得られる。変性ブロック共重合体に変性剤の残基が結合している位置は特に制限されないが、高温時における物性に優れた組成物を得るには重合体ブロックAに結合していることが好ましい。

【0024】本発明において、ブロック共重合体の水添物は、上記で得られたブロック共重合体を水添することにより得られる。水添する場合に用いる水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系触媒、

(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラー系水添触媒。

(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等の、いわゆる有機金属錯体等の、均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、例えば特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を用いることができる。好みしい水添触媒としては、チタノセン化合物、及び/又は遷元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

【0025】チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、

ライド、モノペンタメチルシクロペニタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペニタジエニル骨格、インデニル骨格、あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1個以上有する化合物が挙げられる。また還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。水添反応は一般的に0～200°C、好ましくは30～150°Cの温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1～15MPa、好ましくは0.2～10MPa、より好ましくは0.3～5MPaである。また水添反応時間は3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、あるいはそれらの組み合わせのいずれを用いてもよい。

【0026】本発明で用いる(1)ブロック共重合体又はその水添物のビニル芳香族炭化水素含量は、5～95wt%、好ましくは8～80wt%、より好ましくは10～70wt%である。5wt%未満では圧縮永久歪及び引張強度が劣り、95wt%を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。なお、本発明で用いるブロック共重合体又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素の含有量が、好ましくは60wt%以下、より好ましくは55wt%以下の場合は熱可塑性弾性体としての特性を示し、ビニル芳香族炭化水素の含有量が、好ましくは60wt%を超える場合、より好ましくは65wt%以上の場合は熱可塑性樹脂としての特性を示す。本発明で用いる(1)ブロック共重合体又はその水添物（以下、成分(1)ということがある。）の重量平均分子量は、組

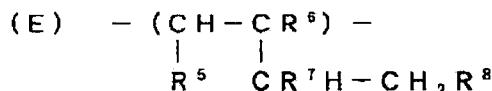
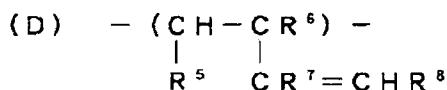
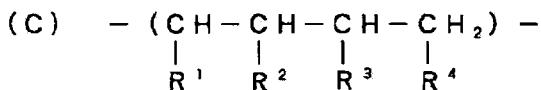
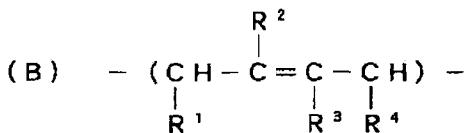
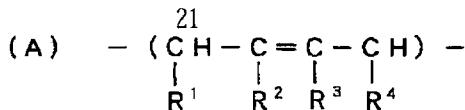
成物の引張強度の点から3万以上、加工性の点から100万以下が好ましく、より好ましくは6万～80万、更に好ましくは7～60万である。

【0027】重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比（クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求める）から求めた平均分子量をいう。また、本発明に用いる(1)ブロック共重合体又はその水添物中では、ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量の70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上が、数平均分子量2万以上のビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックである。

【0028】ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量の70%未満が、数平均分子量2万以上のビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックである場合は得られる組成物の圧縮永久歪が劣るため好ましくない。また、本発明に用いる(1)ブロック共重合体又はその水添物において、例えば、共役ジエンに基づく構成単位又はそれを水添することにより得られる構成単位は下記式(A)～(E)によって表され、(A)～(E)の構成単位数比は下記式(I)～(III)で表される。

【0029】

【化6】



(ここで  $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ水素、ハロゲン、炭素原子数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族炭化水素から選択される置換基を表し、互いに同一でも異なっていても良い。また (A) はシス構造を示し、(B) はトランス構造を示す。)

$$(I) 0.1 \leq ((D) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \\ \leq 0.85$$

$$(II) 0.1 \leq ((C) + (E)) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \\ \leq 1$$

$$(III) 0 \leq (D) / ((A) + (B) + (C) + (D) + (E)) \leq 0.15$$

【0030】上記式 (I) で、中央の式の値が 0.1 未満の場合は、柔軟性、耐衝撃性が低下するため好ましくない。一方 0.85 を超える場合は、ブロック共重合体の生産性が低下するため好ましくない。上記式 (II) で、中央の式の値が 0.1 未満の場合は、熱安定性が低下するため好ましくない。上記式 (III) で、中央の式の値が 0.15 を超える場合は熱安定性が低下するため好ましくない。なお、上記式 (I) の中央の式の値の好ましい範囲は 0.3 ~ 0.75、より好ましくは 0.35 ~ 0.7 であり、上記式 (II) の中央の式の値の好ましい範囲は 0.3 ~ 1、より好ましくは 0.5 ~ 1 であり、上記式 (III) の中央の式の値の好ましい範囲は 0 ~ 0.07、より好ましくは 0 ~ 0.03 である。

【0031】本発明において、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素含有量は、紫外分光光度計等を用いて求めることができる。また共役ジエン化合物に基づくビニル結合含量、及び水添率は、核磁器共鳴装置 (NM

香族炭化水素単独重合体ブロックの分子量は、四酸化オスミウムを触媒としてジ・ターシャリーブチルハイドロペークサイドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)) により、水添前の変性ブロック共重合体を分解して得たビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロック成分 (ただし重合度 30 以下の成分は除去されている) の GPC 測定を行うことにより求めることができる。また、その含有量は紫外分光光度計等を用いて求めることができる。

【0032】上記のようにして得られたブロック共重合体又はその水添物の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、ブロック共重合体又はその水添物を溶液から分離することができる。溶媒を分離する方法としては、例えば重合体溶液にアセトン又はアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を添加し、重合体を沈殿させて回収する方法、重合体溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する

法等が挙げられる。なお本発明で用いるブロック共重合体又はその水添物には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

【0033】本発明においては、(2)シリカ系無機充填剤としては、化学式 $\text{SiO}_2$ 、又は $\text{Si}_3\text{Al}$ を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばシリカ、クレイ、タルク、マイカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質などを用いることができる。また表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。一方金属酸化物とは、化学式 $M_x\text{O}_y$ (Mは金属原子、x、yは各々1~6の整数)を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

【0034】本発明においてはシリカ及びガラス繊維が好ましく、特にシリカが好ましい。また本発明の組成物において、シリカが組成物中に分散し、シリカの添加効果を十分に發揮するためには、平均分散粒子径0.05~1μmが好ましく、より好ましくは0.05~0.5μmである。本発明においては、(2)シリカ系無機充填剤又は/及び金属酸化物(以下、成分(2)ということがある。)の配合量は、成分(1)のブロック共重合体又はその水添物100質量部に対し0.5~50質量部、より好ましくは3~40質量部である。成分(2)の配合量が0.5質量部未満の場合はシリカ系無機充填剤又は/及び金属酸化物の添加効果が発現されず、一方70質量部を超えると成分(2)の分散性が劣り、加工性及び機械強度が劣るため好ましくない。

【0035】本発明で(3)オレフィン系重合体(以下、成分(3)ということがある。)は、エチレン、プロピレン等のα-オレフィンを主体とした重合体であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等が挙げられる。このオレフィン系重合体はエチレン、プロピレン等のオレフィン以外に、少量のビニル系单量体が共重合されたものも用いることができる。例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸誘導体共重合体が挙げられる。さらにはブタジエン、イソブレン等の共役ジエン单量体の重合物の水添物も含む。これらの樹脂は2種以上混合して使用することもできる。得られる組成物の加工性、機械的性質を考慮すれば、ポリプロピレン又はポリプロピレンとエチレン-プロピレン共重合体の混合物が好ましい。

の配合量は、ブロック共重合体又はその水添物(1)100質量部に対し10~500質量部、好ましくは20~300質量部である。10質量部未満の場合は組成物の圧縮永久歪、及び引張強度が不十分なものとなり、一方150質量部を超えると組成物が弾性の乏しいものになり好ましくない。本発明のブロック共重合体組成物においては、(1)ブロック共重合体又はその水添物に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシランから選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合しているため、シリカ系無機充填剤又は/及び金属酸化物に対する親和性が高く、シリカ系無機充填剤又は/及び金属酸化物をより微細に分散させると同時に、これらとの間の水素結合等の化学的な結合により相互作用が効果的に発現され、本発明の目的である機械強度、圧縮永久歪、耐衝撃性、加工性に優れた変性ブロック共重合体組成物を得ることが出来る。

【0037】なお本発明では、加工性を改良するためには、ゴム用軟化剤を配合することが出来る。ゴム用軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダー油と呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。本発明で用いるゴム用軟化剤は、ナフテン系及び/又はパラフィン系のものが好ましく、芳香族系のものは水添ブロック共重合体との組成において分散性、溶解性の点で好ましくない。合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。

【0038】本発明におけるゴム用軟化剤の配合量は、ブリードアウト抑制という点から、ブロック共重合体(1)100質量部に対して300質量部以下が好ましい。本発明のブロック共重合体組成物には、未変性ブロック共重合体等本発明で使用するブロック共重合体又はその水添物とは異なるブロック共重合体又はその水添物、熱可塑性樹脂、ゴム状重合体等との組成物として使用しても良い。

【0039】熱可塑性樹脂としては、本発明で規定するブロック共重合体とは異なる共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、ポリスチレン等のビニル芳香族化合物重合体樹脂、ビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリ

等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂（H I P S）、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合樹脂（A B S）、メタクリル酸エステルーブタジエンースチレン共重合樹脂（M B S）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンを50wt%以上含有する塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンとこれと共に重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリ塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニルの含有量が50wt%以上である酢酸ビニルとこれと共に重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、メタクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、これらのアクリル酸系モノマーを50wt%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50wt%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、重合体の構成単位がアミド基結合の繰り返しによって結合されている線状ポリマー、例えば $\varepsilon$ -アミノカプロラクタムや $\omega$ -アミノラウロラクタムなどの開環重合体及び共重合体、 $\varepsilon$ -アミノウンデカン酸の縮重合体、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸、セバシン酸等の二塩基酸との縮重合体、具体的にはナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6-ナイロン-12共重合体などのポリアミド系樹脂、重合体の構成単位がエステル結合の繰り返しによって結合されている線状ポリマー、例えばアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、P、P'-ジカルボキシジフェニル、2,6-ナフタリンジカルボン酸などの二塩基酸又はこれらの誘導体と、エチレングリコール、ポロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、P-キシレンジグリコール、ビスフェノールAなどのグリコール（またはジオール）との縮重合体、ピバロラクトン、 $\beta$ -ブロピオラクトン、 $\varepsilon$ -カプロラクトン等の開環重合体などのポリエステル系樹脂、ポリ(1,4-ブチレンアジペート)、ポリ(1,6-ヘキサンアジペート)、ポリカプロラクトンなどのポリエステルジオール、ポリエチレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール、ポリオキシテトラメチレンジグリコールなどのポリエーテルジオール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどのグリコールから選ばれるグリコール成分と、芳香族、脂環族或いは脂肪族系ジイソシアネート、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのジイソシアネート成分との重付加反応によって得られる熱可塑性ポリウレタン

10 20 30 40

返しによって結合されている線状ポリマー、例えば4,4'-ジヒドロキシジフェニアルカン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等のジヒドロキシ化合物とホスゲンの反応によって得られる重合体、或いは前記ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応によって得られる重合体、具体的にはポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、具体的にはポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4,4'-ビスフェノールエーテルスルホン)、ポリ(チオエーテルスルホン)などのポリスルホン系樹脂、ホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合体、ホルムアルデヒド又はトリオキサンに他のアルデヒド、環状エーテル、エポキシド、イソシアネート、ビニル化合物等との共重合体などのポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ビスフェノールAとフタル酸成分からなる重縮合系ポリマーであるポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、具体的にはポリエーテルエーテルケトンなどのポリケトン系樹脂、鎖状炭化水素高分子化合物の水素の一部又は全部をフッ素で置換した構造を有する重合体、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-1,1-二フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-1,1-二フルオロエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-1,1-二フルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライドなどのフッ素系樹脂、パラオキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジヒドロキシジフェニル或いはこれらの誘導体を用い、溶液重縮合や溶融重縮合により製造される重合体又は共重合体などのポリオキシベンゾイル系重合体、主鎖にイミド結合をもつ重合体、例えばポリイミド、ポリアミノビスマレイミド（ポリビスマレイミド）、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのポリイミド系樹脂、1,2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は好ましくは1000以上、より好ましくは5000~500万、更に好ましくは1万~100万である。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上を併用しても良い。

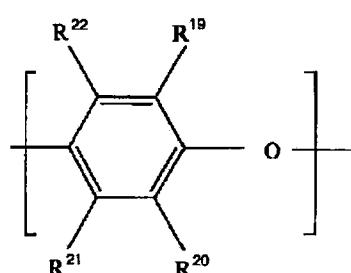
【0040】ゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物、本発明で規定するブロック共重合体とは異なるスチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加

ム及びその水素添加物、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-ブテンゴム、エチエン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソブレンブロック共重合体、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。

【0041】本発明の組成物において、上記の熱可塑性樹脂の中で、配合するのに好ましい樹脂として、下記のポリスチレン樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂が挙げられる。ポリスチレン樹脂としては公知のラジカル重合法、イオン性重合法で得られるものが好適に使用できる。その数平均分子量は好ましくは5000~50万、より好ましくは1万~30万であり、分子量分布(重量平均分子量M<sub>w</sub>と数平均分子量M<sub>n</sub>との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>))は5以下のものが好ましい。ポリスチレン樹脂は、得られる組成物の加工性改良を目的として配合されるが、その配合量は、組成物の衝撃強度の点から、ブロック共重合体(a)100質量部に対し1000質量部以下が好ましく、900質量部以下がより好ましい。

【0042】ポリフェニレンエーテル樹脂は、その分子鎖の結合単位が下記一般式

【化7】



(ここでR<sup>19</sup>~R<sup>22</sup>はそれぞれ水素、ハロゲン、炭化水素から選択される置換基を表し、互いに同一でも異なっていても良い。)よりなるホモ重合体及び/又は共重合体であり、0.5g/d1クロロホルム溶液において30℃で測定された還元粘度0.05~0.70の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは0.10~0.60、さらに好ましくは0.15~0.60の範囲のものが推奨される。とりわけ機械強度の良好なものを得る場合は、0.30~0.60が推奨される。このポリフェニレンエーテル樹脂としては公知のものを用いることができる。具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ

10

20

30

40

ル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、また2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体も挙げられる。なかでもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体が好ましく、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)がより好ましい。

【0043】ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を用いる場合、その還元粘度は前記に記載した範囲のものが好ましい。本発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂は得られる組成物の圧縮永久歪みを改良するために配合されるが、その配合量は、組成物の硬度、耐衝撃性、圧縮永久歪みとのバランスから、成分(1)のブロック共重合体又はその水添物/ポリフェニレンエーテル樹脂の重量比が90/10~10/90の範囲内が好ましい。

【0044】さらに、本発明の効果を著しく損なわない範囲内で、各種目的に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帶電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)などに記載されたものが挙げられる。

【0045】本発明のブロック共重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば単軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、加熱ロール、ブラベンダー、各種ニーダー等の溶融混練機を用いて製造することができる。この際各成分の添加順序には制限がなく、例えば全成分を一括して混練しても、また任意の成分を混練した後、残りの成分を一括又は逐次添加して混練してもよい。また、成分(1)の重合後の溶液或いは水添反応後の溶液、もしくは成分(1)を溶媒に溶解させた溶液に成分(2)を分

る。本発明においては、押出機による溶融混合法が生産性の点から好ましいが、特に分散性の良好な組成物を得るために溶媒中での混合方法が推奨される。

【0046】本発明のブロック共重合体組成物においては、前述したようにブロック共重合体に結合している特定の官能基とシリカ系無機充填材又は／及び金属酸化物との間の水素結合等の化学的な結合によりこれらが一体化された複合状態が発現される。このような複合状態が発現されていることは、例えば、成分(1)と成分(2)とを溶液中で混合した場合、或いは成分(1)の溶液に成分(2)を添加して混合した場合、この混合溶液をある一定期間静置しても成分(2)が混合溶液から分離して沈降する割合が少なく、微分散して浮遊している割合が多いことで確認できる。かかる状況下において、成分(2)の平均粒径が小さい場合(例えば、二次粒子径が1～50mμのもの)、容器の底部に沈降した成分(2)の存在は実質的にほとんど見られない。一方、成分(1)が本発明で規定する官能基を有しない場合、成分(2)との混合溶液をある一定期間静置すると実質的にほとんどの成分(2)が容器の底部に沈降する。

【0047】本発明のブロック共重合体組成物は、一般に使用される熱可塑性樹脂成形機で成形することが可能であり、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、押出成形品等の多様な成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、自動車部品・工業用品・日用雑貨・玩具等の素材、履き物用素材等に利用できる。

#### 【0048】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において、(1)ブロック共重合体又はその水添物の特性、及びブロック共重合体組成物の物性の測定は次のようにして行った。

##### 1. ブロック共重合体又はその水添物の特性

###### (1) スチレン含有量

紫外線分光光度計(日立UV200)を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

【0049】(2) 1, 2結合量、水素添加率、及び1, 2-ビニル単位残存量  
核磁器共鳴装置(BRUCKER社製DPX-400)を用いて測定した。尚、1, 2結合量は、[明細書〔特許請求の範囲〕請求項3の中の式(I)の中央の式の値]×100に該当し、水素添加率は、[明細書〔特許請求の範囲〕請求項3の中の式(I I)の中央の式の値]×100に該当し、1, 2-ビニル単位残存量は、[明細書〔特許請求の範囲〕請求項3の中の式(I I I)の中央の式の値]×100に該当する。

GPC〔装置は島津製作所製LC10、カラムは島津製作所製Shimpack GPC805+GPC804+GPC804+GPC803〕で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。重量平均分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)を使用して求めた。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比(クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求める)から求めた平均分子量をいう。尚、表1、表3中では単に分子量と略記する。

【0051】(4) スチレン単独重合体ブロックの数平均分子量

四酸化オスミウムを触媒としてジ・ターシャリーピチルハイドロパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. I, 429 (1946))により、水添前のブロック共重合体からスチレン単独重合体ブロック成分を得(ただし重合度30以下の成分は除去されている)、その成分のGPC測定により求めた。

(5) スチレン単独重合体ブロックの含有率(ブロック率)

上記の酸化分解により得たスチレン単独重合体ブロックの紫外線分光光度計による分析を行い、下記式を用いて算出した。

ブロック率(%) = (水添ブロック共重合体中のスチレン単独重合体ブロックの重量%) / (水添ブロック共重合体中の全スチレン重量%) × 100

【0052】2. ブロック共重合体組成物の物性測定

(1) 透明性(Haze)

ブロック共重合体組成物から厚さ2mmの圧縮成形シートを作製し、これを試験片としてASTM D1003に準拠して測定した。

(2) 耐熱性

ブロック共重合体組成物の動的貯蔵弾性率(E')の温度変化をDMAスペクトロメーター(デュポン・インストラメント社製983DMA)を用い、以下に示す条件にて測定し、高温部の変極温度で耐熱性を評価した。

試験片厚み: 2mm、スパン長さ: 16mm、測定温度0℃～200℃、昇温速度2℃/min.、測定周波数モード: 共鳴周波数

(3) 耐摩耗性

上記試験片を学振型摩耗試験器(テスター産業社製AB-301)を用い、1000回摩耗した前後の重量変化をみた。

【0053】(4) 加工性

ブロック共重合体組成物を二軸のオープンロールで20

工性を判断した。

○：ロールへの巻き付き状況良好。

△：ロールへの巻き付きはないが、シート状にはなる。

×：シート状にならず、混練が実質的に困難。

#### (5) J I S-A 硬度

J I S-K 6 3 0 1 に準拠して測定した。

#### 【0054】(6) 圧縮永久歪 (%)

J I S-K-6 3 0 1 に示される方法 (70°C × 22時間) で測定した。

#### (7) 引張破断強度 (M P a)

J I S-K-6 2 5 1 に準拠した。引張速度は 5 0 0 m m / m i n.

#### (8) 曲げ強度 (M P a)

A S T M-D 7 9 0 に準拠して測定した。

#### (9) ノッチ付き Izod 衝撃強度 (J / m)

J I S-K-7 1 1 0 に準拠して測定した。

【0055】また、水添反応に用いた水添触媒は下記の方法で調製した。

#### 1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1リットルを仕込み、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド 1 0 0 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 2 0 0 ミリモルを含む n-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた。

#### 2) 水添触媒 II

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2リットルを仕込み、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウムジー(p-トリル) 4 0 ミリモルと分子量が約 1 0 0 0 の 1, 2-ボリブタジエン (1, 2 結合量約 8 5 %) 1 5 0 グラムを添加した後、n-ブチルリチウム 6 0 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに n-ブタノール 4 0 ミリモルを攪拌添加して室温で保存した。

【0056】また、以下の実施例には、各成分として次のようなものを用いた。

#### (1) ブロック共重合体

表 1 及び表 3 にブロック共重合体の特性を示した。

#### (2) 無機充填剤

シリカ A : 沈降シリカ (D e g u s s a 社製 S i p e r n a t 5 0 0 L S : 二次粒子径 3. 5  $\mu$ m)

シリカ B : 乾式高分散性シリカ (旭化成ワッカーシリコン社製 H D K N 2 0 )

シリカ C : 湿式シリカ (D e g u s s a 社製 U l t r a s i l V N 3 : 二次粒子径 1 6  $\mu$ m)

#### 【0057】(3) オレフィン系重合体

ポリプロピレン (モンテル S D K 製 P M 8 0 1 A)

その他成分

ゴム用軟化剤 : 出光興産社製ダイアナプロセスオイル P

ポリスチレン樹脂 : エー・アンド・エム・スチレン社製  
ポリスチレン 6 8 5

ポリフェニレンエーテル樹脂 : ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (還元粘度 0. 5 4)

#### 【0058】

【実施例 1】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン 1 0 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 2 0 w t %) を投入した。次いで n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70°C で 1 時間重合した後、予め精製したブタジエン 8 0 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 2 0 w t %) を加えて 70°C で 1 時間重合し、さらにスチレン 1 0 質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて 70°C で 1 時間重合した。その後、変性剤としてテトラグリシル -1, 3-ビスマイノメチルシクロヘキサン (以後、変性剤 M 1 と呼ぶ) を、重合に使用した n-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が 2 0 w t %、ポリブタジエン部の 1, 2 結合量が 5 0 % であった。

【0059】上記で得られたブロック共重合体に、水添触媒 I をポリマーあたり T i として 1 0 0 p p m 添加し、水素圧 0. 7 M P a、温度 6 5 °C で水添反応を 1 時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル -3-(3, 5-ジ -t-ブチル -4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートをブロック共重合体 1 0 0 重量部に対して 0. 3 質量部添加した。得られたブロック共重合体 (ポリマー 1) の特性を表 1 に示した。尚、ポリマー 1 中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は 2 0 w t % であった。

【0060】次に、上記で得られたポリマー 1 のシクロヘキサン溶液に、シリカ A (D e g u s s a 社製 S i p e r n a t 5 0 0 L S ) を、ポリマー 1 の 1 0 0 質量部あたり 5 質量部添加して混合した。この混合溶液の一部をサンプリングして一昼夜室温放置したが、シリカ A は均一に微分散しており、混合溶液から分離して沈降しているシリカ A はほとんどなかった。このようにして、ポリマー 1 とシリカ A が親密に一体化された複合状態を形成していることが確認できた。次に、上記のポリマー 1 とシリカ A との混合溶液からシクロヘキサンを加熱除去してブロック共重合体系組成物を得た。得られた組成物の物性を表 2 に示した。

#### 【0061】

【比較例 1】変性剤を使用しない以外は実施例 1 と同様の方法で得たブロック共重合体 (ポリマー 2) の溶液に実施例 1 と同様にシリカ A を添加して混合した。この溶液の一部をサンプリングして一昼夜放置したところ、シリカ A は沈降しており、実施例 1 のような複合状態は発現されていなかった。次に、ポリマー 2 とシリカ A を混

ロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表2に示した。

【比較例2, 3】本発明で規定する配合量の範囲より少ない量のシリカAを配合したロック共重合体系組成物（比較例2）、及び該範囲より多い量のシリカAを配合したロック共重合体系組成物（比較例3）を実施例1と同様にして作製した。得られた組成物の物性を表2に示した。

#### 【0062】

【実施例2】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン10質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン60質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を加えて70℃で1時間重合し、さらにスチレン10質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。その後、さらにブタジエン20質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した後、変性剤としてテトラグリシルメタキシンジアミン（以後、変性剤M2と呼ぶ）を、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたロック共重合体は、スチレン含量が20wt%，ポリブタジエン部の1, 2結合量が50%であった。

【0063】上記で得られたロック共重合体に、水添加媒IIをポリマーあたりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を1時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。得られたロック共重合体（ポリマー3）の特性を表1に示した。尚、ポリマー3中に混在する未変性のロック共重合体の割合は20wt%であった。

【0064】次に、上記で得られたポリマー3のシクロヘキサン溶液に、シリカAを100質量部のポリマー3に対して5質量部添加して混合した。この溶液の一部をサンプリングして一昼夜室温放置したが、シリカAは均一に微分散しており、溶液から分離して沈降しているシリカAはほとんどなかった。このようにして、ポリマー3とシリカAが親密に一体化された複合状態を形成していることが確認できた。次に、上記のポリマー3とシリカAとの混合溶液からシクロヘキサンを加熱除去してロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表2に示した。また、この組成物の耐摩耗性を調べたところ、摩耗量は14mgであった。

#### 【0065】

【比較例4】変性剤を使用しない以外は実施例2と同様

実施例2と同様にシリカAを添加して混合した。この溶液の一部をサンプリングして一昼夜放置したところ、シリカAは沈降しており、実施例2のような複合状態は発現されていなかった。次に、ポリマー4とシリカAを混合した上記の溶液からシクロヘキサンを加熱除去してロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表2に示した。また、この組成物の耐摩耗性を調べたところ、摩耗量は25mgであった。

#### 【0066】

【実施例3】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン20質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン60質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を加えて70℃で1時間、さらにスチレン20質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。その後、変性剤M1を、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して1/4倍モル反応させた。得られたロック共重合体は、スチレン含量が40wt%，ポリブタジエン部の1, 2結合量が17%であった。

【0067】上記で得られたロック共重合体にメタノールを添加して失活させた後、安定剤として2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートをロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。ロック共重合体のシクロヘキサン溶液から、スチームストリッピング方式によりシクロヘキサンを除去して得られたロック共重合体（ポリマー5）の特性を表1に示した。尚、ポリマー5中に混在する未変性のロック共重合体の割合は30wt%であった。次に、上記で得られたポリマー5を100質量部と、シリカB（旭化成ワッカーシリコン社製HDK-N-20）を30質量部、L/D3.4の30mmφ同方向回転2軸押出機で混合してロック共重合体組成物を得た。押出機での押出温度は210℃、回転数は200rpmであった。得られた組成物のHazeは55%であった。

#### 【0068】

【比較例5】変性剤M1の代わりに四塩化ケイ素を、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して1/4倍モル使用する以外は、実施例3と同様の方法で得たロック共重合体（ポリマー6）を用い、実施例3と同様の方法でロック共重合体組成物を得た。得られた組成物のHazeは80%であり、実施例3の組成物より透明性に劣るものであった。

#### 【0069】

【実施例4】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン3

を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン20質量部とスチレン10質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を加えて70℃で1時間重合し、さらにはスチレン35質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。その後、変性剤としてN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン（以後、変性剤M3と呼ぶ）を、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が80wt%，ポリブタジエン部の1，2結合量が35%であった。

【0070】上記で得られたブロック共重合体に、水添触媒IをポリマーあたりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を1時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。得られたブロック共重合体（ポリマー7）の特性を表1に示した。尚、ポリマー7中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は40wt%であった。次に、上記で得られたポリマー7のシクロヘキサン溶液に、シリカB（旭化成ワッカーサリコン社製HDK-N20）を、ポリマー7の100質量部あたり5質量部添加して混合した。この溶液の一部をサンプリングして一昼夜室温放置したが、シリカBは均一に微分散しており、溶液から分離して沈降しているシリカBはほとんどなかった。このようにして、ポリマー7とシリカBが親密に一体化された複合状態を形成していることが確認できた。

#### 【0071】

【実施例5】攪拌機及びジャケット付きのオートクレープを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン15質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン70質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を加えて70℃で1時間重合し、さらにはスチレン15質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。その後、変性剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以後、変性剤M4と呼ぶ）を、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が30wt%，ポリブタジエン部の1，2結合量が40%であった。

【0072】上記で得られたブロック共重合体に、水添触媒IをポリマーあたりTiとして100ppm添加

し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を1時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。ブロック共重合体のシクロヘキサン溶液から、スチームストリッピング方式によりシクロヘキサンを除去して得られたブロック共重合体（ポリマー8）の特性を表1に示した。尚、ポリマー8中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は25wt%であった。次に、上記で得られたポリマー8のシクロヘキサン溶液に、シリカC（Degussa社製Ultrasil VN3）をポリマー8の100質量部あたり10質量部添加して混合した。この溶液の一部をサンプリングして一昼夜室温放置したが、シリカCは均一に微分散しており、溶液から分離して沈降しているシリカCはほとんどなかった。このようにして、ポリマー8とシリカCが親密に一体化された複合状態を形成していることが確認できた。

#### 【0073】

【実施例6】実施例3においてブタジエンの代わりにイソプレンを使用し、実施例3と同様の方法でスチレン含量が15wt%，イソプレン部の1，2結合量と3，4結合量の合計が30wt%のブロック共重合体（ポリマー9）を得た。次に、上記で得られたポリマー9のシクロヘキサン溶液に、シリカA（Degussa社製Sipernat 500LS）をポリマー9の100質量部あたり20質量部添加して混合した。この溶液の一部をサンプリングして一昼夜室温放置したが、シリカAは均一に微分散しており、溶液から分離して沈降しているシリカAはほとんどなかった。このようにして、ポリマー9とシリカAが親密に一体化された複合状態を形成していることが確認できた。

#### 【0074】

【実施例7】実施例1において、変性剤として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（M5）を使用する以外は実施例1と同様にして、ブロック共重合体（ポリマー10）を得た。次に、上記で得られたポリマー10のシクロヘキサン溶液に、シリカA（Degussa社製Sipernat 500LS）をポリマー10の100質量部あたり5質量部添加して混合した。この溶液の一部をサンプリングして一昼夜室温放置したが、シリカAは均一に微分散しており、溶液から分離して沈降しているシリカAはほとんどなかった。このようにして、ポリマー10とシリカAが親密に一体化された複合状態を形成していることが確認できた。

#### 【0075】

#### 【表1】

表1 ブロック共重合体の特性

サンプル番号	スチレン含量 (wt%)	1, 2結合量 (%)	分子量 (万)	変性剤 の種類	水素添加率 (%)
ポリマー-1	20	50	8	M1	98
ポリマー-2	20	50	8	無	98
ポリマー-3	20	50	8	M2	98
ポリマー-4	20	50	8	無	98
ポリマー-5	40	17	15	M1	0
ポリマー-6	40	17	15	SiCl <sub>4</sub>	0
ポリマー-7	80	35	20	M3	98
ポリマー-8	30	40	10	M4	98
ポリマー-9	15	30	18	M1	0
ポリマー-10	20	50	8	M5	98

&lt;1, 2結合量(%)&gt;

[明細書【特許請求範囲】請求項3の中の式(I)の中央の式の値] × 100 に該当する。

&lt;変性剤&gt;

M1: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

M2: テトラグリシジルメタキシレンジアミン

M3: N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン

M4: ターグリシドキシプロピルトリメトキシシラン

M5: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

&lt;水素添加率(%)&gt;

[明細書【特許請求範囲】請求項3の中の式(II)の中央の式の値] × 100 に該当する。

【0076】

20

【表2】

組成物の構成		組成物の物性				
成分(1)	成分(2)	種類	配合量 (質量部)	Haze (%)	耐熱性 △変形温度 (°C)	加工性
実施例 1 シリカA	シリマー-1 シリマー-2	シリカA シリカA	100 100	5 5	45 77	175 130
比較例 1 シリカA	シリマー-1 シリマー-1	シリカA シリカA	100 100	0.1 60	5 43	100 160
比較例 2 シリカA	シリマー-3 シリマー-4	シリカA シリカA	100 100	5 5	75	125

表2 ブロック共重合体組成物の物性  
<シリカA>  
沈降シリカ(Degussa社製Sipernat500LS)

## 【0077】

【実施例8、9】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン14.7質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20w t %）を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70°Cで1時間重合した後、予め精製したブタジエン72質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20w t %）を加えて70°Cで1時間重合し、さらにスチレン13.3質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70°Cで1時間重合した。その後、変性剤M5を、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が28w t %、ポリブタジエン部の

【0078】上記で得られたブロック共重合体に、水添触媒IをポリマーあたりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65°Cで水添反応を1時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。その後、得られたブロック共重合体シクロヘキサン溶液からシクロヘキサンを加熱除去し、ブロック共重合体（ポリマー11）を得た。ポリマー11の分析結果を表3に示した。なおポリマー11中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は20w t %であった。

【0079】ポリマー11を100質量部と、ゴム用軟化油（出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW-380）とを表4に示した組成で予め30mmΦ二軸押出機で230°Cで溶融混練した後、成分（2）として表4に示した量のシリカA又はCを、成分（3）として表4に示した量のポリプロピレン樹脂を、さらに安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.88質量部添加し、25mmΦ二軸押出機で230°Cで溶融混練し、ブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表4に示した。

【0080】  
【比較例6】シリカを配合しない以外は実施例8、9と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表4に示した。

【比較例7】シリカBを80質量部配合した以外は実施例8、9と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表4に示した。

【比較例8】変性剤を用いない以外は実施例8と同様の方法で得たブロック共重合体（ポリマー12）を用い、実施例8と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表4に示した。

【比較例9】変性剤M5のかわりに四塩化ケイ素を用いた以外は実施例8と同様の方法で得たブロック共重合体（ポリマー13）を用い、実施例8と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表4に示した。

## 【0081】

【実施例10】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン20.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20w t %）を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70°Cで1時間重合した後、予め精製したブタジエン61質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20w t %）を加えて70°Cで1時間重合し、さらにスチレン18.5質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70°Cで1時間重合した。その

に対して当モル反応させた。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が39wt%，ポリブタジエン部の1，2結合量が37%であった。

【0082】上記で得られたブロック共重合体に、水添触媒I IをポリマーあたりT<sub>i</sub>として100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を1時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。その後、得られたブロック共重合体シクロヘキサン溶液からシクロヘキサンを加熱除去し、ブロック共重合体(ポリマー14)を得た。ポリマー14の分析結果を表3に示した。なおポリマー14中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は25wt%であった。ポリマー14を100質量部と、100質量部のゴム用軟化油(出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW-380)とを30mmΦ二軸押出機で230℃で溶融混練した後、成分(2)としてシリカAを15質量部、成分(3)としてポリプロピレン樹脂を34質量部、さらに安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.88質量部添加し、25mmΦ二軸押出機で230℃で溶融混練し、ブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表4に示した。

### 【0083】

【実施例11】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン17.8質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20wt%)を投入した。次いで*n*-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン66質量部を含むシク

ロヘキサン溶液(濃度20wt%)を加えて70℃で1時間重合し、さらにスチレン16.2質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。その後、変性剤M4を重合に使用した*n*-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が34wt%，ポリブタジエン部の1，2結合量が42%であった。

【0084】上記で得られたブロック共重合体に、水添触媒I IをポリマーあたりT<sub>i</sub>として100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を1時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。その後、得られたブロック共重合体シクロヘキサン溶液からシクロヘキサンを加熱除去し、ブロック共重合体(ポリマー15)を得た。ポリマー15の分析結果を表3に示した。なおポリマー15中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は25wt%であった。ポリマー15を100質量部と、100質量部のゴム用軟化油(出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW-380)とを30mmΦ二軸押出機で230℃で溶融混練した後、成分(2)としてシリカAを15質量部、成分(3)としてポリプロピレン樹脂を34質量部、さらに安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.88質量部添加し、25mmΦ二軸押出機で230℃で溶融混練し、ブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表4に示した。

### 【0085】

【表3】

表3

	変性剤*1	水添触媒	スチレン含量 (wt%)	分子量 (万)	1, 2結合量*2 (%)	スチレン単独重合体ブロック 数(平均分子量 (万))	ブロック率*3 (%)	水素添加率*4 (%)	1, 2-ビニル単 位残存量*5 (% / ブタジエン)
ポリマー11	M5	I	28	18	38	2.5	99	98	0
ポリマー12	なし	I	28	18	38	2.5	99	98	0
ポリマー13	四塩化ケイ素	I	28	38	38	3.7	98	98	0
ポリマー14	M1	I I	39	40	37	2.8	93	98	0
ポリマー15	M4	I I	34	25	42	2.6	91	98	0
ポリマー16	M5	I I	67	8	18	2.2	91	98	0
ポリマー17	M5	I I	67	8	18	2.2	91	60	0.5
ポリマー18	なし	-	70	11	11	3.6	90	0	12

\*1 変性剤 M1 : テトラグリジル-1, 3-ビスマノメチルシクロヘキサン

M4 : ターグリシドキシプロピルトリマトリカシシン

M5 : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

\*2 1, 2結合量は、「明細書[特許請求範囲]請求項3の中の式(I)の中央の式の値」×100 に該当する。

\*3 ブロック率(%)=(水添ブロック共重合体中のスチレン単独重合体ブロックの重量%)/(水添ブロック共重合体中の全ステレン重量%)×100

\*4 水素添加率は、「明細書[特許請求範囲]請求項3の中の式(II)の中央の式の値」×100 に該当する。

\*5 1, 2-ビニル単位残存量は、「明細書[特許請求範囲]請求項3の中の式(III)の中央の式の値」×100 に該当する。

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
配 合	ポリマー11 (質量部)	100	100	—	—	100	100	—
	ポリマー12 (質量部)	—	—	—	—	—	100	—
	ポリマー13 (質量部)	—	—	—	—	—	—	100
	ポリマー14 (質量部)	—	—	100	—	—	—	—
	ポリマー15 (質量部)	—	—	—	100	—	—	—
	シリカA (質量部)	15	—	15	15	—	15	15
	シリカB (質量部)	—	—	—	—	80	—	—
	シリカC (質量部)	—	50	—	—	—	—	—
	ポリプロピレン (質量部)	34	30	34	34	26	34	34
	ゴム用軟化剤 (質量部)	100	136	100	100	88	165	100
硬度(JIS A)	62	59	63	63	63	59	62	63
圧縮永久歪(%)	29	26	28	29	37	27	35	35
引張破断強度(MPa)	13	8	14	14	13	6	15	15
加工性	○	○	○	○	○	×	○	×

## 【0087】

【実施例12、13】ポリマー11の100質量部と、100質量部又は136質量部のゴム用軟化油（出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW-380）とを30mmφ二軸押出機で230℃で溶融混練した後、成分(2)として表5に示した量のシリカBと、成分(3)として表5に示した量のポリプロピレン樹脂と、ポリスチレン樹脂を3質量部、ポリフェニレンエーテル樹脂を7質量部、さらに安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.88質量部添加し、25mmφ二軸押出機で270℃で溶融混練し、ブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表5に示した。

【比較例10】ポリマー12を用いた以外は実施例12と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表5に示した。

## 【0088】

【比較例11】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン

20質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20wt%)を投入した。次いで*n*-ブチルリチウムを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン30質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20wt%)を加えて70℃で1時間重合し、さらにスチレン50質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が70wt%，ポリブタジエン部の1,2結合量が11%であった。さらに安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。その後、得られたブロック共重合体シクロヘキサン溶液からシクロヘキサンを加熱除去し、ブロック共重合体(ポリマー18)を得た。ポリマー18の分析結果を表3に示した。ポリマー18を用いて実施例12と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表5に示した。

## 【0089】

【表5】

表5

		実施例12	実施例13	比較例10	比較例11
配 合	ポリマー11 (質量部)	100	100	—	—
	ポリマー12 (質量部)	—	—	100	—
	ポリマー18 (質量部)	—	—	—	100
	シリカA (質量部)	15	40	15	15
	ポリプロピレン (質量部)	34	30	34	34
	ゴム用軟化剤 (質量部)	100	136	100	100
	ポリスチレン (質量部)	3	3	3	3
	ポリフェニレンエーテル (質量部)	7	7	7	7
	硬度(JIS-A)	62	60	62	ゲル化及び 分解
	圧縮永久歪(%)	30	26	37	

## 【0090】

【実施例14】攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン35.1質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を投入した。次いでn-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン33質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20wt%）を加えて70℃で1時間重合し、さらにスチレン31.9質量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。その後、変性剤M5を重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたブロック共重合体は、スチレン含量が6.7wt%，ポリブタジエン部の1,2結合量が1.8%であった。

【0091】上記で得られたブロック共重合体に、水添触媒IIをポリマーあたりT<sub>i</sub>として100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を1時間行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。その後、得られたブロック共重合体シクロヘキサン溶液からシクロヘキサンを加熱除去し、ブロック共重合体（ポリマー16）を得た。ポリマー16の分析結果を表3に示した。なおポリマー16中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は30wt%であった。ポリマー16を

100質量部と、成分（2）としてシリカAを1.5質量部、成分（3）としてポリプロピレン樹脂を27.1質量部、ポリスチレン樹脂を83.4質量部、さらに安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.88質量部添加し、25mmφ二軸押出機で230℃で溶融混練し、ブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表6に示した。

## 【0092】

【実施例15】水添時間を短縮し、水素添加率を60%とした以外はポリマー16と同様の方法でブロック共重合体（ポリマー17）を得た。ポリマー17の分析結果を表3に示した。なおポリマー17中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は30wt%であった。ポリマー17を用いて、実施例14と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表6に示した。

【比較例12】シリカをA用いない以外は実施例15と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表6に示した。

## 【0093】

【比較例13】ポリマー18を用い、かつシリカAを用いない以外は実施例15と同様の方法でブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物の物性を表6に示した。

## 【表6】

表6

		実施例14	実施例15	比較例12	比較例13
配 合	ポリマー16 (質量部)	100	—	—	—
	ポリマー17 (質量部)	—	100	100	—
	ポリマー18 (質量部)	—	—	—	100
	シリカA (質量部)	10	10	—	—
	ポリプロピレン (質量部)	271	271	271	271
	ポリスチレン (質量部)	834	834	834	834
曲げ強度(MPa)		82	82	73	71
Izod衝撃強度(J/m)		157	158	149	149

実施例1～15と比較例1～13の結果から、本発明のブロック共重合体組成物は、機械強度、圧縮永久歪、耐衝撃性、加工性に優れることがわかる。

#### 【0094】

【発明の効果】本発明の変性ブロック共重合体組成物は、耐熱性、透明性、耐摩耗性、加工性に優れる。ま \*

\*た、本発明の水添ブロック共重合体組成物は、機械強度、圧縮永久歪、耐衝撃性、加工性に優れる。これらの特長を生かして、射出成形、押出成形等によって各種形状の成形品に加工でき、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履き物、雑貨等に用いることが出来る。

#### フロントページの続き

(72)発明者 高山 茂樹  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成株式会社内

(72)発明者 白木 利典  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BBO0X BB03X BB06X BB07X  
BB08X BB12X BB15X BL01X  
BL02X BP01W DE076 DE106  
DE136 DE146 DJ006 DJ016  
DJ036 DJ046 DJ056 DL006  
DM006 FA046 FD010 FD016  
FD020 FD090 FD170 GB01  
GC00 GG02 GN00 GQ00  
4J026 HA06 HA26 HA32 HA39 HB15  
HB16 HB26 HB32 HB39 HB45  
HB48 HC06 HC26 HC32 HC39  
HC45 HC49 HC50 HE02